



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Nuevos catalizadores bifuncionales para la  
producción de gas natural sintético: Síntesis,  
optimización y caracterización

New Bifunctional Catalysts for the Production of  
Synthetic Natural Gas: Synthesis, Optimization and  
Characterization

Autor

María López-Blanco Navarro

Director

Andrés Sanz Martínez

Ponente

José Ángel Peña Llorente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente  
2020



# *Agradecimientos*

Después de un intenso período hoy es el día, escribo estas líneas de agradecimientos para finalizar mi trabajo de fin de grado. Ha sido un período de aprendizaje intenso, no solo en el campo científico, también a nivel personal. Por todo ello, veo necesario dedicar al menos una página a dar las gracias a todas las personas que me han ayudado en este camino.

En primer lugar, agradecer a Andrés Sanz, por la confianza que siempre me ha mostrado, su dedicación, por sacar tiempo de su apretada agenda para reunirse conmigo y por su inmejorable trato. Además, me gustaría darle las gracias a José Ángel Peña por su valiosa ayuda y conocimientos aportados. Definitivamente, me habéis brindado la oportunidad de terminar esta etapa de mi vida académica con una investigación que supera mis expectativas.

Por otra parte, y no menos importante, agradecer a mis compañeros y amigos el apoyo recibido, estando tanto en los buenos como en los malos momentos. Disfrutando de las alegrías y mostrando apoyo en los momentos difíciles.

Y, por último, a mi familia, tanto a los que están, como a aquellos que nos dejaron, pero su ánimo sigo teniendo presente, GRACIAS por creer en mí y darme fuerzas y ánimo para seguir adelante; sin vosotros, todo el camino recorrido, hubiese sido inalcanzable.



# NUEVOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS NATURAL SINTÉTICO: SÍNTESIS, OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

## RESUMEN

Según las últimas previsiones de las Naciones Unidas, la población global se incrementará hasta los 9.700 millones de personas durante las próximas décadas. Este hecho, sumado al desarrollo económico intrínseco que conlleva, se traduce en un aumento de la demanda energética. Actualmente, ésta está cubierta en su mayor parte mediante el uso de combustibles fósiles: recurso finito y contaminante. Por todo ello, la investigación de nuevas alternativas, como por ejemplo las energías renovables, se presenta como uno de los grandes retos de la comunidad científica actual.

Una de las mayores complicaciones que han encontrado las energías renovables para su generalización, es la dificultad de su almacenamiento. Su intermitencia, y la dispersión de las fuentes primarias de electricidad renovable, requieren de soluciones tecnológicas que permitan lidiar con estas fluctuaciones y almacenar la energía excedente para un posterior uso. Fruto de esta necesidad, se presenta la tecnología *Power-to-Gas*, la cual permite transferir el excedente eléctrico en un vector energético gaseoso que puede ser hidrógeno o, mediante una segunda conversión, metano. Este proceso se lleva a cabo mediante la reacción de *Sabatier* o reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ .

Si bien es cierto que la catálisis de la reacción de *Sabatier* ha sido ampliamente estudiada, aspectos como la posible formación del subproducto tóxico CO, junto con la necesidad de temperaturas moderadas (275-325 °C) y altas presiones (40-60 bar) que garanticen altos rendimientos a metano, siguen suponiendo una desventaja de cara a su implantación a escala industrial. Para superar estas barreras, en este trabajo se plantea la aplicación de un novedoso concepto denominado '**Sorption Enhanced Sabatier Reaction**' (SESR). Así, se propone el uso de un material bifuncional que permita, por un lado, catalizar la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ , y por otro, adsorber preferentemente el agua formada como subproducto de esta, desplazando así el equilibrio de reacción hacia la mayor formación de metano (producto de interés).

Tras un trabajo previo de documentación bibliográfica, se propusieron dos zeolitas Linde Tipo A (LTA) para su uso como adsorbentes del  $\text{H}_2\text{O}$ : la zeolita 3A y la 5A. Como fase activa de la reacción de metanación, se optó por utilizar un catalizador de níquel soportado sobre alúmina (10wt.%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dichos sólidos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas (BET, XRD, XRF y TPR). Paralelamente, se efectuaron una serie de ensayos termogravimétricos en un equipo de análisis térmico simultáneo (STA, por sus siglas en inglés), con el objetivo fundamental de: (1) determinar el efecto de la presión parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  (5, 8, 10 y 12vol.%) y de la temperatura (250, 300, 325, 350 y 400 °C) en el proceso de adsorción-desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  en las zeolitas y (2) evaluar la adsorción sobre las zeolitas de otras posibles especies presentes en la reacción de *Sabatier* ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ). Finalmente, y con la zeolita 5A preseleccionada por su mayor poder adsorbente, se llevó a cabo la validación experimental del proceso intensificado SESR en una instalación de laboratorio basada en un reactor de lecho fijo (FBR, por sus siglas en inglés). Se corrobora el significativo aumento de conversión obtenido al incorporar la zeolita 5A en el sistema de reacción (en condiciones de zeolita completamente seca, dicha conversión llega a ser un 35% superior con respecto a la referencia con alúmina).



# Memoria

---





## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1	Antecedentes: Situación energética actual.....	1
1.2	Concepto <i>Power-to-Gas</i> (PtG) .....	2
1.2.1	Reacciones implicadas y termodinámica.....	3
1.2.2	Catalizadores .....	4
1.3	Intensificación del proceso PtG: Uso de materiales bifuncionales .....	5
<b>2</b>	<b>HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVOS.....</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL.....</b>	<b>8</b>
3.1	Descripción del sistema experimental .....	8
3.2	Sólidos empleados.....	9
3.2.1	Caracterización de los sólidos.....	10
3.3	Ensayos de reacción .....	11
3.3.1	Experimentos en STA.....	11
3.3.2	Experimentos en lecho fijo .....	14
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>17</b>
4.1	Caracterización de los sólidos .....	17
4.2	Experimentos en STA.....	20
4.2.1	Estudio de la ausencia de controles difusionales en el proceso de adsorción de agua .....	20
4.2.2	Adsorción de agua: Efecto de la presión parcial de H <sub>2</sub> O y de la temperatura.....	21
4.2.3	Adsorción de otras especies .....	22
4.3	Experimentos en lecho fijo.....	25
4.3.1	Estudio de la ausencia de controles difusionales en el proceso de metanación .....	25
4.3.2	Validación experimental del proceso SESR.....	25
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>29</b>
5.1	Propuestas de futuro.....	30
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>31</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Distribución del consumo de energía primaria en España, Europa y el mundo [3].....	1
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática de la estructura del material bifuncional: partículas de Ni (fase activa) sobre zeolita (adsorbente) para el proceso SESR. ....	6
<b>Figura 3.</b> Esquema planta experimental de laboratorio basada en un reactor de lecho fijo. ....	8
<b>Figura 4.</b> Difractogramas correspondientes al catalizador en base níquel y sus constituyentes (izquierda) y a las dos zeolitas (derecha). Condiciones experimentales: $2\theta = 5-90^\circ$ (paso de $0,03^\circ$ ). ....	18
<b>Figura 5.</b> Ensayo TPR para el catalizador 10wt.%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Condiciones experimentales: $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ , $q_0 = 100\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$ , 5vol.% H <sub>2</sub> (balance N <sub>2</sub> ). ....	19
<b>Figura 6.</b> Estudio del efecto difusional interno: ensayos a diferentes tamaños de partícula. Condiciones experimentales: isoterma a $250^\circ\text{C}$ , $q_0 = 100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 12vol.% H <sub>2</sub> O (balance N <sub>2</sub> ) y $\sim 20\text{ mg}$ de muestra. ....	20
<b>Figura 7.</b> Estudio del efecto difusional externo: ensayos a diferentes caudales totales alimentados. Condiciones experimentales: isoterma a $250^\circ\text{C}$ , $d_p = 160-200\text{ }\mu\text{m}$ , 12vol.% H <sub>2</sub> O (balance N <sub>2</sub> ) y $\sim 20\text{ mg}$ de muestra. ....	21
<b>Figura 8.</b> Capacidades de adsorción de H <sub>2</sub> O a diferentes presiones parciales de agua (5, 8 10 y 12vol.% H <sub>2</sub> O) y temperaturas (250, 300, 325, 350 y $400^\circ\text{C}$ ) de las zeolitas (5A y 3A). Condiciones experimentales: $d_p = 200-315\text{ }\mu\text{m}$ y $\sim 20\text{ mg}$ de muestra.....	22
<b>Figura 9.</b> Capacidades de adsorción de gases puros (CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> ) a diferentes temperaturas (250, 300, 325, 350 y $400^\circ\text{C}$ ) de las zeolitas (5A y 3A). Condiciones experimentales: $q_0 = 100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ , $d_p = 200-315\text{ }\mu\text{m}$ , 40vol.% CO <sub>2</sub> (balance N <sub>2</sub> ) o 40vol.% CH <sub>4</sub> (balance N <sub>2</sub> ) y $\sim 20\text{ mg}$ de muestra. ....	23
<b>Figura 10.</b> Adsorción de mezclas CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O para la zeolita 5A. Condiciones experimentales: isoterma a $250^\circ\text{C}$ , $q_0 = 100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ , $d_p = 200-315\text{ }\mu\text{m}$ , 40vol.% CO <sub>2</sub> / 10vol.% H <sub>2</sub> O (balance N <sub>2</sub> ) y $\sim 20\text{ mg}$ de muestra.....	24
<b>Figura 11.</b> Adsorción de mezclas CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O para la zeolita 5A. Condiciones experimentales: isoterma a $250^\circ\text{C}$ , $q_0 = 100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ , $d_p = 200-315\text{ }\mu\text{m}$ , 40vol.% CH <sub>4</sub> / 10vol.% H <sub>2</sub> O (balance N <sub>2</sub> ) y $\sim 20\text{ mg}$ de muestra.....	24
<b>Figura 12.</b> Experimento de referencia con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Condiciones experimentales de análisis: $q_0 = 150\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$ , $W/q_0 = 20\cdot 10^{-4}\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}\cdot\text{mL(STP)}^{-1}$ , H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 4:1, reactivos:inertes= 90:10 v., W:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1:9. Error promedio global en el balance al carbono= 1,2%. ....	26

<b>Figura 13.</b> Conversión de H <sub>2</sub> obtenida durante las tres etapas de metanación (M <sub>1</sub> , M <sub>2</sub> y M <sub>3</sub> ) en el proceso intensificado (SESR). Condiciones experimentales de metanación: T= 300 °C, q <sub>0</sub> = 150 mL(STP)·min <sup>-1</sup> , W/q <sub>0</sub> = 20·10 <sup>-4</sup> g <sub>cat</sub> ·min·mL(STP) <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 4:1, reactivos:inertes= 90:10 v., W:5A= 1:9. Condiciones experimentales de secado: T= 300 o 400 °C, q <sub>0</sub> = 100 mL(STP)·min <sup>-1</sup> de Ar. Error promedio global en el balance al carbono= 3,3%. .....	27
<b>Figura 14.</b> Validación experimental del proceso SESR. Representación conjunta del experimento de referencia y del intensificado (SESR). Condiciones experimentales de análisis: ver Figura 12 y Figura 13.....	28

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Catalizadores para la metanación de CO <sub>2</sub> : resultados experimentales y condiciones de reacción. ....	4
<b>Tabla 2.</b> Condiciones experimentales empleadas en el estudio de (1) controles difusionales (interno y externo) y (2) efecto de la presión parcial de H <sub>2</sub> O y de la temperatura. ....	12
<b>Tabla 3.</b> Condiciones experimentales empleadas en el estudio de adsorción de otras especies (CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y mezclas CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O y CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O). ....	14
<b>Tabla 4.</b> Relación de experimentos de metanación realizados en la instalación de lecho fijo...	15
<b>Tabla 5.</b> Condiciones experimentales empleadas en los experimentos de lecho fijo. ....	15
<b>Tabla 6.</b> Superficie específica del conjunto de sólidos empleados (calculados mediante método BET en el rango p/p <sub>0</sub> de 0,01 a 0,3). ....	17
<b>Tabla 7.</b> Análisis por fluorescencia de rayos X del catalizador y las dos zeolitas (3A y 5A). ....	18



## 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes: Situación energética actual

Según las últimas previsiones de las Naciones Unidas [1], la población global se incrementará hasta los 9.700 millones de personas durante las próximas décadas. El crecimiento de la población se centrará en Asia, África, Latinoamérica y el Caribe, mientras que en Europa la población disminuirá y en América del Norte se estancará. Consecuencia de lo anterior, y del desarrollo económico intrínseco que esto conlleva, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [2] remarca el claro ascenso en la demanda energética que se está experimentando en los últimos años.

A pesar de la ralentización producida por la crisis económica en la década anterior, el consumo de energía primaria creció a una tasa del 2,9% en el año 2018. Esto supone un incremento de casi el doble respecto a su promedio (del 1,5% anual) en los últimos 10 años, y el más rápido desde 2010 [3].

Actualmente, dicho aumento de la demanda energética es cubierto, en su mayor parte, mediante el uso de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón). Así lo demuestra el *BP Statistical Review* de 2019 [3], uno de los informes técnicos de mayor trascendencia internacional a nivel energético (Figura 1). Según éste, a nivel mundial, un 84,7% del consumo energético proviene del petróleo, el gas natural y el carbón. Indudablemente, esto lleva consigo un aumento en las emisiones de carbón antropogénicas a la atmósfera. Tanto es así que, a pesar del creciente número de políticas de mitigación del cambio climático, las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> en el periodo 2000-2018 crecieron a una tasa anual promedio del 2,6%, en contraste con el 1,7% anual en el periodo 1970-2000 [3]. Se estima que dichas emisiones van a seguir aumentando, debido al ya mencionado aumento de la demanda energética experimentado en los últimos años.

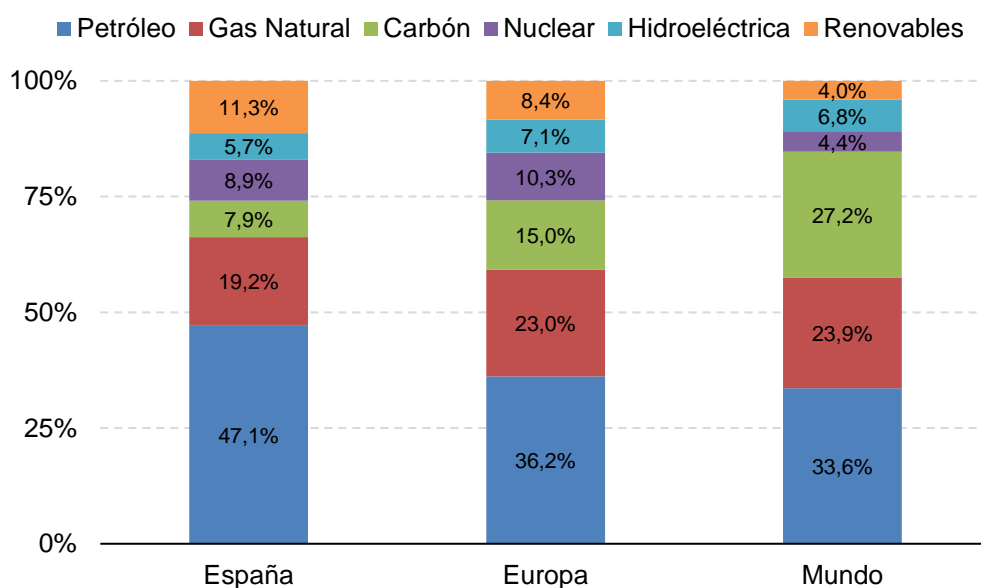


Figura 1. Distribución del consumo de energía primaria en España, Europa y el mundo [3].

En estas circunstancias de aumento de la demanda, junto con una oferta cada vez más reducida, puede preverse un notable encarecimiento de materias primas, fuentes de energía y materiales. Las limitadas reservas de combustibles fósiles obligan a los gobiernos mundiales a la búsqueda de alternativas energéticas basadas en procesos renovables (y, por tanto, no dependientes de la energía fósil), así como a cambios sistémicos en los modelos de producción y consumo de la sociedad. Dichas estrategias para la reducción de deshechos y su óptimo reaprovechamiento forman parte de lo que se ha denominado el concepto de *economía circular* [4]. En este sentido, el aprovechamiento de las emisiones de CO<sub>2</sub> supone un claro reto para avanzar hacia una economía realmente circular.

Europa pretende ser un territorio descarbonizado para 2050. El Acuerdo Verde Europeo (*European Green Deal*) [5], aprobado el pasado 10 de marzo por la Comisión Europea, recoge la necesidad de que hayan cesado las emisiones netas de *Gases de Efecto Invernadero* (GEI), pero también de que el crecimiento económico debe estar dissociado del uso de recursos, y que no haya personas ni lugares que se queden atrás. En este escenario, investigadores y empresas de todo el mundo trabajan por desarrollar lo que se conoce como Tecnologías CAUC (Captura, Almacenamiento y Usos del CO<sub>2</sub>) contra el cambio climático.

El concepto *Power-to-Gas* (PtG ó P2G) se incluye dentro de las mencionadas Tecnologías CAUC. PtG es una tecnología que permite transferir el excedente eléctrico (p. ej. el de las energías renovables cuando hay poca demanda energética) en hidrógeno, o por síntesis posterior, en metano u otros combustibles líquidos como el metanol, abriendo la vía de las reacciones *Fischer-Tropsch*.

## 1.2 Concepto *Power-to-Gas* (PtG)

Cada día son más las tecnologías que pretenden facilitar el almacenamiento indirecto de energía (p. ej. electricidad excedentaria), en forma de combustibles sintéticos (tanto líquidos, como gaseosos) de mayor densidad energética y, en algunos casos, compatibles con su inyección en la red gasista actual [6]. Son las conocidas como tecnologías *Power-to-X*. Una buena revisión de las mismas puede encontrarse en [7].

Bajo este pensamiento se sitúa el concepto *Power-to-Gas* (PtG o P2G, por sus siglas en inglés), que permite generar hidrógeno a partir de agua y electricidad e inyectarlo en la red de gas directamente o, en combinación con dióxido de carbono (p. ej. capturado o procedente del biogás) y un catalizador sólido, convertirlo en metano, principal constituyente de gas natural sintético (SNG, por sus siglas en inglés), mediante la reacción de *Sabatier*.

De este modo, pueden aprovecharse los excedentes de electricidad generados en momentos de baja demanda eléctrica, así como las infraestructuras de distribución de gas natural ya existentes, para su almacenamiento y transporte.

Con esta tecnología no sólo se le está dando un uso (la 'U' de las tecnologías CAUC) a un GEI como es el CO<sub>2</sub>, sino que también se está mejorando la eficiencia de las renovables mediante la producción de vectores energéticos como puede ser el metano u otros (metanol, dimetil éter, ...) [8]. Otra ventaja, es la flexibilidad operativa que presenta en tanto que el excedente de energía producida en una determinada época puede ser utilizado en posteriores periodos en los que haya escasez de la misma [9].

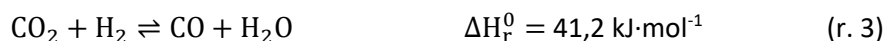
### 1.2.1 Reacciones implicadas y termodinámica

El proceso PtG consta de una primera etapa en la que el excedente de energía renovable se utilizará para la obtención de hidrógeno vía electrolisis del agua<sup>1</sup>. La segunda etapa consiste en, a partir del hidrógeno electrolítico producido, llevar a cabo la hidrogenación de CO<sub>2</sub> para la obtención del metano. Este CO<sub>2</sub> puede tener diferentes orígenes, también renovables (p. ej. del biogás, del gas de gasificación u oxidación de biomasa, de procesos de secuestro -*Chemical Looping Combustion*-, ...). El metano sintetizado puede utilizarse como elemento de un sistema de almacenamiento energético, inyectarse en la red de distribución ya existente y servir como un vector energético efectivo en cualquier tipo de aplicación, incluido el transporte [10].

La reacción de metanación (r. 1), también conocida como reacción de *Sabatier*, tiene su origen en 1902 [11]. Sin embargo, es en la actualidad cuando está teniendo mayor importancia debido a la necesidad de encontrar una solución a largo plazo para el almacenamiento indirecto de electricidad de origen renovable.



Otras reacciones laterales, que generalmente acompañan a la reacción principal de metanación, son las etiquetadas como (r. 2) a (r. 4):



Puede verse como la reacción principal (r. 1), se puede considerar una combinación de las (r. 2) y (r. 3). Las dos primeras son reacciones fuertemente exotérmicas y, por lo tanto, termodinámicamente resultan favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo, desde un punto de vista cinético, una disminución de la temperatura implica una menor velocidad de reacción. También la presión juega un papel importante, siendo beneficioso trabajar a altas presiones por varios motivos, el número de moles de productos es menor que el de reactivos (principio de *Le Chatelier*), para limpiar la materia prima (desulfuración) y para recomprimir el CH<sub>4</sub> producido para inyectarlo a la red. En general, las temperaturas de trabajo van desde los 225 °C hasta los 700 °C, y las presiones desde 1 hasta 100 bar [12].

Aunque no se trate de un mecanismo de desactivación frecuente en este proceso, la generación de CO vía reacción de *Boudouard* (r. 4) podría promover la desactivación del catalizador por coquización.

---

<sup>1</sup> Actualmente, se encuentran disponibles a nivel comercial dos tecnologías disponibles: la **electrólisis alcalina (AEL)** [45] y la **electrólisis a través de membranas poliméricas de intercambio de protones (PEMEL)** [46]. Los electrolizadores alcalinos, son más baratos en términos de inversión (usan generalmente catalizadores de níquel), pero menos eficientes. Por el contrario, los electrolizadores PEMEL requieren mayores costes de inversión (usan generalmente catalizadores de metal del grupo del platino) y mantenimiento, así como una vida de operación inferior en comparación con la electrólisis alcalina, pero son más eficientes y pueden operar a densidades de corriente más altas.

## 1.2.2 Catalizadores

La reducción completa del  $\text{CO}_2$  (estado de oxidación +4) a  $\text{CH}_4$  (estado de oxidación -4) implica la cesión de 8 electrones. Es decir, es necesario superar una elevada barrera energética, por lo que la utilización de catalizadores resulta imprescindible. De forma general, los catalizadores empleados para esta reacción deben presentar buena actividad y selectividad a metano, así como resistencia a la formación de coque y estabilidad térmica para el rango de temperaturas de trabajo indicado en el apartado anterior. La mayor parte de los catalizadores descritos en la literatura consisten en especies metálicas (Fe, Ni, Rh, Ru, Co, ...) soportadas [13].

La **Tabla 1** muestra los sistemas catalíticos confirmados como activos para la reacción de metanación. Entre las distintas fases activas, el níquel (Ni) es actualmente la más utilizada debido a su bajo coste y buena actividad catalítica [14]. Además, su menor actividad frente a otros metales como por ejemplo el rutenio (Ru), puede ser solventada mediante mayores cargas metálicas por gramo de catalizador [15]. El hierro (Fe), por sí solo, es muy poco selectivo hacia la formación de metano [16] y por ello, a pesar de su bajo coste, no se tiende a utilizar. Sin embargo, su combinación con Ni mejora los resultados en términos de selectividad y rendimiento a  $\text{CH}_4$  en el rango de temperaturas 350-250 °C [17]. El cobalto (Co), en cambio, presenta una selectividad similar al níquel pero con un mayor coste, por lo que tampoco se suele utilizar [18]. Con respecto al rodio (Ro), al igual que sucede con el Ru, se trata de un metal noble muy selectivo hacia la formación de  $\text{CH}_4$  (incluso a bajas temperaturas) [19]; sin embargo, su elevado coste reduce su utilización.

**Tabla 1.** Catalizadores para la metanación de  $\text{CO}_2$ : resultados experimentales y condiciones de reacción.

Catalizador	Conversión de $\text{CO}_2$ [%]	Selectividad a $\text{CH}_4$ [%]	Estabilidad [h]	T [°C]	P [kPa]	GHSV [ $\text{h}^{-1}$ ]	Ref.
5Ru/CeO <sub>2</sub>	83	99	-	300	-	7640	[17]
10Co/ZrO <sub>2</sub>	92,5	99,9	300	400	3000	3600	[18]
0,5Ru/TiO <sub>2</sub>	20	85	-	350	-	56000	[19]
0,5Ru-0,2Na/TiO <sub>2</sub>	40	97	-	350	-	56000	[19]
21Ni-HT(Mg,Al)	65	99	24	300	-	12000	[20]
21Ni-0,4La-HT(Mg, Al)	80	99	24	300	-	12000	[20]
10Ni-10La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na-BETA	65	99	24	350	101,3	10000	[21]
ZIF-67	52,5	99,2	11	270	-	72000	[22]

En cuanto al soporte, su elección puede resultar un parámetro clave a la hora de preparar catalizadores para este tipo de procesos, ya que aportan, por un lado, área superficial, y por tanto dispersión de los centros activos del catalizador, y por otro, resistencia mecánica y térmica. Entre los soportes más utilizados están la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), la titania ( $\text{TiO}_2$ ), la zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) o la niobita ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [20]. De entre todos ellos, es la alúmina la que ha sido más ampliamente empleada por ofrecer las mejores actividades catalíticas [21]. Este soporte, promovido por óxidos alcalinos, tiene la capacidad de favorecer la dispersión de la fase activa y estabilizar la dispersión de las partículas metálicas para evitar la desactivación por sinterización. También ofrece buena resistencia a la atrición y tiene un bajo coste.



Uno de los principales retos en el avance de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a los ya citados vectores energéticos combustibles (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, DME, etc.), es aumentar la eficiencia energética del proceso y reducir los costes asociados a la producción de los mismos [22]. Entre las distintas propuestas existen alternativas innovadoras poco exploradas, tales como el empleo de materiales híbridos adsorbente-catalizador, también conocidos como materiales bifuncionales. Éstos permitirían aumentar la eficiencia del proceso vía desplazamiento del equilibrio de la reacción mediante la retirada *in-situ* del agua formada como subproducto de la reacción principal (r. 1).

### 1.3 Intensificación del proceso PtG: Uso de materiales bifuncionales

Si bien es cierto que la catálisis de la reacción de *Sabatier* ha sido ampliamente estudiada, aspectos como la posible formación del subproducto tóxico CO [23], junto con la necesidad de temperaturas moderadas (275-325 °C) y altas presiones (40-60 bar) [10] que garanticen altos rendimientos a metano, siguen suponiendo un hándicap de cara a su implantación a escala industrial. Para superar estas barreras, en este trabajo se plantea la aplicación de un novedoso concepto denominado '**Sorption Enhanced Sabatier Reaction**' (SESR).

El H<sub>2</sub>O es el principal subproducto de muchas reacciones limitadas por el equilibrio como, por ejemplo, la reacción *Water-Gas Shift* (r. 3 inversa), la de síntesis de dimetil éter (r. 5) o la de metanación de CO<sub>2</sub> (r. 1). Su eliminación *in-situ*, dará como resultado mejoras significativas en términos de conversión y, por tanto, la intensificación del proceso [24]. Este concepto se basa en el principio de *Le Chatelier*, según el cual la conversión de reactivos en productos, en una reacción limitada por el equilibrio, se incrementa al eliminar selectivamente uno (o varios) de los productos de reacción. Otro beneficio de la eliminación de vapor *in-situ*, está relacionado con la mitigación de la desactivación del catalizador. La desactivación inducida térmicamente (sinterización o transformación de fases sólidas a altas temperaturas), generalmente se acelera con agua [25]. Por ejemplo, en el proceso *Fischer-Tropsch* (donde el H<sub>2</sub>O es un subproducto principal), la desactivación del catalizador por efecto del vapor se considera un aspecto clave. En el caso de la metanación de CO<sub>2</sub> (reacción que ocupa este trabajo), la principal ventaja de emplear mejora por adsorción no es sólo aumentar la conversión, sino además mejorar la pureza del producto a convertir (CH<sub>4</sub>), lo cual resulta trascendental dadas las limitaciones legislativas impuestas respecto a su inyección en las redes de distribución de gas natural [26]. Otras oportunidades son la operación en condiciones de reacción más suaves para lograr la misma conversión y rendimiento que los procesos convencionales [13].



La introducción de un material selectivo a la adsorción de agua para superar las barreras del equilibrio, se ha informado en la literatura para la síntesis de metano [27], metanol [28] y dimetil-éter [29]. Entre los diferentes adsorbentes que se han propuesto para este tipo de reacciones, las zeolitas son los más utilizadas. Se trata de aluminosilicatos cuya alta capacidad de adsorción y elevada superficie específica (consecuencia de su estructura ordenada y microporosa), los hacen materiales muy interesantes para este tipo de aplicaciones [30].

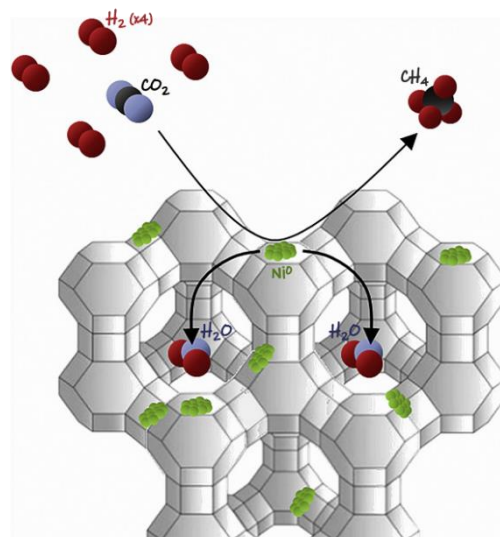
Borgschulte et al. [31] estudiaron el proceso de metanación mejorada por sorción utilizando partículas de Ni dispersas en una matriz de zeolita 5A, a diferentes cargas de Ni y en un reactor de flujo tubular. Se observó que la zeolita eliminaba por completo la formación de CO, al mismo tiempo que mejoraba el rendimiento a metano durante períodos de tiempo

limitados. A 170 °C y un caudal de 50 mL(STP)/min de hidrógeno, se encontró que la reacción tenía una selectividad del 100% a metano (antes de la saturación del adsorbente). Después de que la zeolita se saturó, se produjo CO y, con ello, disminuyó la conversión de CO<sub>2</sub>. En un estudio similar realizado por Walspurger et al. [32] se demostró una conversión cercana al 100% a presiones tan bajas como 10 bar (en lugar de 60 bar, lo que lleva a ahorros de energía de compresión de hasta el 40%) y una temperatura de 300 °C. El lecho catalítico consistió en una relación 1:5 de catalizador comercial basado en Ni a zeolita LTA (4A). Un estudio de Delmelle et al. [33], también mostró que el proceso de metanación mejorada por sorción puede tener una selectividad a CH<sub>4</sub> de hasta el 100%. Para ello, emplearon catalizadores de Ni soportados en adsorbentes de zeolita comerciales (LTA y LTX, por impregnación húmeda). Se encontró que un tamaño de poro de soporte igual o mayor que 5 Å mejora la selectividad a CH<sub>4</sub>. Por su parte, Mannschreck et al. [34] llevaron a cabo un proceso de metanación mejorada por sorción usando un catalizador 40wt.%Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2</sup>, junto con un adsorbente de zeolita 4A y otro basado en lantano-bario. El proceso de metanación mejorado por sorción usando zeolita 4A, mostró una selectividad aumentada a CH<sub>4</sub>. Los balances de masa, en base húmeda, en los ciclos de adsorción-desorción, confirmaron la viabilidad de la regeneración continua y la reutilización del lecho catalizador-adsorbente.

Con esta base, en este Trabajo de Fin de Grado se propone el uso de un material bifuncional que permita, por un lado, catalizar la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> (r. 1), y por otro, adsorber preferentemente el agua formada como subproducto de esta, desplazando así el equilibrio de reacción hacia la mayor formación de metano (producto de interés) (Figura 2, adaptada de [35]). En este sentido, y dado que las zeolitas tienen una capacidad limitada de adsorción de agua, va a ser necesaria una etapa de regeneración (secado) de las mismas con un gas seco (o *sweep gas*) [36].

La elección adecuada del *sweep gas* puede resultar un parámetro clave estratégico. El uso de **atmosferas reductoras** puede producir un mayor grado de reducción de la fase activa metálica, lo que podría dar lugar a una mayor actividad catalítica [37]. Por su parte, las **atmósferas oxidantes** permitirían la limpieza de la superficie del catalizador de (1) posibles venenos presentes en el biogás fuente de CO<sub>2</sub> [38] [39] y (2) coque (una especie intermedia de la reacción de metanación) [40].

Este trabajo, consistente en el análisis de comportamiento de materiales durante la combinación de ciclos de adsorción (durante la reacción) y desorción de agua, se contempla como un estudio previo a su posible aplicación en reactores de lecho fijo alternativos (reacción / regeneración) o reactores de lecho fluidizado (de doble zona). Estas dos alternativas constituyen el tema central del proyecto de investigación PID2019-104866RB-I00 financiado por el *Ministerio de Ciencia e Innovación* (MICINN).



**Figura 2.** Representación esquemática de la estructura del material bifuncional: partículas de Ni (fase activa) sobre zeolita (adsorbente) para el proceso SESR.

<sup>2</sup> Catalizador soportado sobre *gamma*-alúmina que contiene un 40% en peso de níquel como fase activa (nomenclatura empleada de ahora en adelante para designar el catalizador empleados en el TFG).

## 2 HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVOS

El **objetivo general** del presente Trabajo Fin de Grado (TFG) es el de intensificar el proceso de metanación de CO<sub>2</sub> (reacción de *Sabatier*) desde un punto de vista termodinámico. La hipótesis de partida es que la producción de metano (producto de interés en este proceso) podría ser mejorada mediante la eliminación *in-situ* del agua generada por efecto del desplazamiento del equilibrio de la reacción (principio de *Le Chatelier*). Para ello, se pretenden caracterizar distintos sólidos. Por un lado, se busca que el material a emplear presente buenas propiedades catalíticas (para ello se utilizarán metales como el Ni, y soportes como la alúmina, cuyo comportamiento ha sido previamente validado en el laboratorio). Por otro lado, dicho material también ha de ser capaz de adsorber selectivamente el agua formada como subproducto de la reacción (el carácter higroscópico de dichos materiales lo aportarán zeolitas de tipo LTA).

La consecución del objetivo general descrito en el párrafo anterior pasa por el desarrollo de una serie de **objetivos específicos** que, en orden cronológico, se desarrollan a continuación:

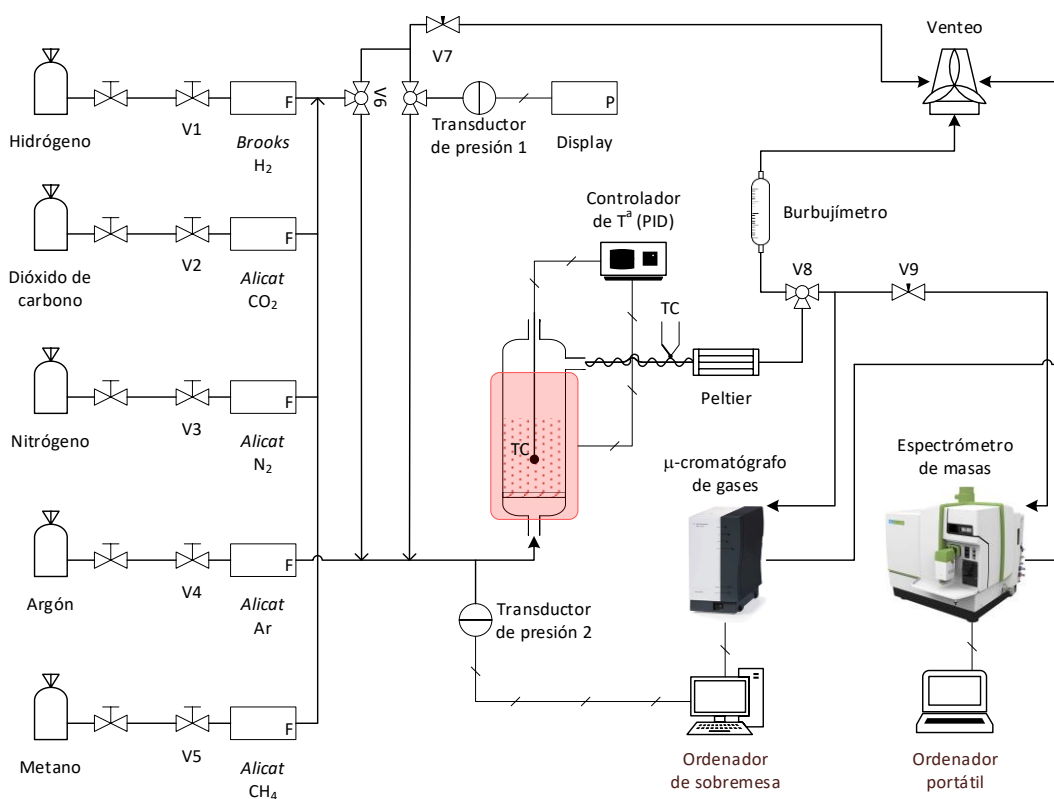
1. Análisis del 'estado de la técnica' mediante la documentación bibliográfica disponible acerca del proceso *Power-to-Gas* y el uso de materiales bifuncionales con propiedades catalítico-adsorbentes.
2. Puesta a punto del sistema experimental y verificación del correcto funcionamiento de mismo (estanqueidad de la planta, adecuación del sistema de análisis, calibrado de los distintos equipos de laboratorio empleados, ...).
3. Caracterización físico-química de los sólidos empleados mediante diferentes técnicas (BET, XRD, XRF y TPR). Paralelamente, la capacidad de adsorción de los adsorbentes se realizará mediante ensayos termogravimétricos en un equipo de análisis térmico simultáneo (STA).
4. Validación experimental del proceso intensificado SESR en una instalación de laboratorio basada en un reactor de lecho fijo.
5. Análisis de resultados y redacción de la memoria del TFG.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 Descripción del sistema experimental

La experimentación correspondiente a la realización de este Trabajo Fin de Grado, se ha llevado a cabo en el 'Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno', integrado en el I3A (Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón), ubicado en el Edificio I+D del Campus Rio Ebro de la Universidad de Zaragoza.

En la [Figura 3](#) se representa el esquema de la planta experimental basado en un reactor de lecho fijo. En ella pueden apreciarse tres zonas principales (alimentación, reacción y análisis), que pasan a detallarse a continuación.



**Figura 3.** Esquema planta experimental de laboratorio basada en un reactor de lecho fijo.

En la **zona de alimentación** se encuentran los gases utilizados durante todo el proceso. El hidrógeno (H<sub>2</sub>), argón (Ar) y nitrógeno (N<sub>2</sub>), presentan una pureza del 99,995%, el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) del 99,98% y el metano (CH<sub>4</sub>) del (99,5%). La función del argón será de agente diluyente de la mezcla, reduciendo así la posible explosividad debido a la presencia del hidrógeno. El otro inerte (N<sub>2</sub>) será usado como patrón interno para cuantificar la contracción volumétrica sufrida tras la reacción y así poder determinar las conversiones obtenidas. Los instrumentos de control de flujo instalados en las líneas de gas alimentan y miden el caudal másico de las corrientes gaseosas. Para el caso del H<sub>2</sub> se trata de un controlador BROOKS, mientras que para el resto de gases son ALICAT SCIENTIFIC. Las calibraciones de todos ellos han sido recogidas en el [Anexo 1](#).

En la disposición de la planta se pueden distinguir dos vías de introducción de gases: una línea exclusiva para el argón y otra compuesta por los gases de reacción y el patrón interno que desemboca en una válvula de tres vías (V6), permitiéndose así su mezcla con la línea de argón o su envío hacia venteo. Este montaje permite el calentamiento del lecho hasta la temperatura deseada. Además, se hacen pasar los reactivos hacia venteo para estabilizar la línea.

Una vez alcanzada la temperatura de consigna se procede a igualar la presión entre la línea de venteo de gases reactivos y la de argón por medio de una válvula de aguja (V7). El inicio de la reacción se produce cuando la válvula V6 se pone en posición de paso hacia el reactor. En todo momento se mide la presión que genera el lecho mediante un transductor de 0 a 1 bar.

En la **zona de reacción** se encuentra el reactor de lecho fijo (FBR, por sus siglas en inglés) en posición vertical. Sus dimensiones son de 13 mm de diámetro interno, 2 mm de espesor y 540 mm de longitud. En su interior, se encuentra una placa porosa de cuarzo sinterizado ( $d_p < 90 \mu\text{m}$ ) que pretende, por un lado, soportar el lecho de sólido introducido en el reactor, y por otro, permitir el paso de la mezcla reactiva a su través. El lecho está constituido por una mezcla mecánica del catalizador en base níquel y el inerte (zeolita o alúmina). Con idea de evitar la posible fluidización del lecho, se introducirán 0,2 g de lana de cuarzo en todos los experimentos. A modo de cierre, se sitúa un tapón de silicona en la parte superior del reactor. Éste es atravesado por un termopar (tipo K) en su parte central. La zona de medición de temperatura del termopar queda centrada en el interior del lecho de sólido. El control de esta temperatura se lleva a cabo mediante un horno eléctrico de 1,5 kW de potencia y un controlador PID.

La salida de los gases se efectúa por la salida lateral superior con destino al módulo *Peltier* (trampa fría). Con el fin de evitar la condensación previa de agua formada como subproducto de la reacción (r. 1), dicha salida se encuentra calefactada (180 °C, aprox.) por medio de una resistencia eléctrica OMEGA, controlada con un termopar tipo K y un controlador PID. Al llegar al módulo *Peltier*, este retira las especies condensables producidas en la reacción, siendo este proceso muy importante para evitar daños en los sistemas de análisis (micro-cromatógrafo y espectrómetro de masas).

Después del módulo *Peltier* se sitúa la **zona de análisis** (Figura 3). Por medio de una válvula de tres vías (V8), las especies (no condensables) que abandonan dicho módulo, pueden ser dirigidas, bien hacia un medidor de caudal (burbujímetro), cuyo cometido es la cuantificación de los caudales de gases, o bien hacia el micro-cromatógrafo de gases (AGILENT TECHNOLOGIES, modelo 490 Micro-GC) y espectrómetro de masas en línea (PFEIFFER VACUUM, modelo Omnistar Prisma). A su vez, la línea de entrada al espectrómetro dispone de una válvula de aguja (V9) que regula el caudal de gas que llega a éste, repartiéndose con el fin de garantizar la entrada de caudal de gas tanto al espectrómetro, como al micro-cromatógrafo. Las calibraciones del Micro-GC se desarrollan en el [Anexo 2](#).

Los equipos mencionados anteriormente están conectados entre sí mediante tuberías de *nylon* y acero inoxidable de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{8}$  y  $\frac{1}{16}$  de pulgada. El acero inoxidable se ha utilizado en aquellos tramos en los que se transportan vapores condensables para favorecer su calefacción mediante resistencias de acompañamiento.

### 3.2 Sólidos empleados

En este apartado se hace un breve comentario acerca de los diferentes sólidos (catalizador, adsorbentes e inertes) utilizados durante los ensayos y cuál ha sido su criterio de selección.

En primer lugar, en cuanto a la fase activa seleccionada para el catalizador, se decidió utilizar níquel. Tal y que como se indica en el subapartado [1.2.2 Catalizadores](#), su bajo coste y alta actividad y selectividad a metano lo hacen el candidato ideal. Respecto al soporte (matriz sobre la cual se depositará dicho metal), se ha utilizado alúmina debido a su ya mencionada gran eficiencia en reacciones de metanación en comparación con otros soportes. Además, sus buenas propiedades fluidodinámicas la hacen apropiada para su uso en un reactor de lecho fluidizado, una de las aplicaciones que se estudiarán en un futuro dentro del grupo de investigación.

El método de preparación del catalizador 10wt.%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue mediante 'impregnación a humedad incipiente' a partir del correspondiente precursor comercial del níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O de SIGMA-ALDRICH) y del soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial de SASSOL-PURALOX (más detalles sobre el método de preparación pueden verse en el [Anexo 3.2](#)). El correcto comportamiento de este catalizador en la reacción de *Sabatier*, fue previamente validado en el 'Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno' del I3A [41] [42].

Como adsorbente, se utilizaron zeolitas Linde Tipo A (LTA) ya que, según se ha justificado en el apartado [1.3 Intensificación del proceso PtG: Uso de materiales bifuncionales](#), éstas se presentan como las candidatas más adecuadas para el proceso de adsorción selectivo de agua que se busca en este trabajo. De entre ellas, se preseleccionaron la zeolita 3A y la 5A (donde el número que acompaña a la letra 'A', hace referencia al tamaño promedio de poro en angstroms<sup>3</sup>), atendiendo a dos aspectos:

1. **Propiedades estructurales de la zeolita (fundamentalmente, tamaño de poro):** Éste ha de ser ligeramente superior al diámetro cinético de la molécula de agua (2,8 Å), que es la que se pretende adsorber.
2. **Relación Si/Al que presentan en su composición:** Determinará el carácter hidrófilo o hidrófobo de la zeolita. Si se buscan zeolitas que adsorban preferentemente compuestos polares (como el agua), interesa que esta relación Si/Al sea baja (o lo que es lo mismo, alto contenido en aluminio).

Otros aspectos como la granulometría empleada, disposición y longitud del lecho o masa de muestra, serán indicados en el apartado [3.3 Ensayos de reacción](#).

### 3.2.1 Caracterización de los sólidos

Tanto el catalizador, como las zeolitas, fueron caracterizadas mediante técnicas de uso general en el campo de catálisis heterogénea. Cada técnica de análisis ofrece información de una (o varias) características particulares, por lo que para una completa caracterización, ha sido necesaria la combinación de varias técnicas.

#### Superficie específica mediante adsorción de nitrógeno (método BET)

El método se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso nitrógeno, absorbidas para cubrir la pared del sólido con una única capa. De esta manera, a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno, y utilizando el método BET, se han obtenido los valores de superficie específica del soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el catalizador 10wt.%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las dos zeolitas.

---

<sup>3</sup> 1 Å = 1·10<sup>-10</sup> m



El equipo empleado en las medidas es un Tristar 3000 V6.08 de la marca MICROMERITICS. Tiene como límite de detección  $0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de superficie específica y como adsorbato emplea una mezcla de gas adsorbente ( $\text{N}_2$ ) con He (que generalmente no se adsorberá en las condiciones de análisis). De forma previa al análisis se realiza una desgasificación de la muestra a  $200^\circ\text{C}$  en el equipo VacPrep 061 de la misma marca comercial.

#### **Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material. Para conocer la estructura cristalina del catalizador de níquel y las zeolitas, se empleó el difractómetro Max-System de la marca RIGAKU, provisto de un ánodo rotario de cobre. La adquisición de datos se llevó a cabo con un rango de barrido ( $2\theta$ ) desde  $5$  a  $90$  grados y un paso de  $0,03^\circ$ . Se ha empleado un monocromador de grafito para la selección de radiación  $\text{CuK}\alpha$  del ánodo ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

#### **Fluorescencia de rayos X (XRF)**

El método de caracterización por fluorescencia de rayos X (XRF) es un método de análisis químico elemental no destructivo. En el análisis se ha usado un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X ADVANT XP (serie ARL) de la marca THERMO ELECTRON, que utiliza un tubo de rayos X de rodio (Rh). Se ha utilizado el programa UNIQUANT para el análisis semicuantitativo sin patrones. Con esta técnica se ha determinado la composición química del catalizador y las dos zeolitas.

#### **Reducción a temperatura programada (TPR)**

Esta técnica (TPR) permite estudiar el efecto que la temperatura tiene sobre la capacidad de adsorción química de la superficie de ciertos sólidos (óxidos metálicos susceptibles a la reducción). De esta manera, se pueden identificar las fases del metal y las interacciones de éste con el soporte, determinándose así la reducibilidad y la temperatura de reducción del catalizador.

Las medidas usadas para la caracterización del catalizador  $10\text{wt.}\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se realizaron introduciendo una mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  con un flujo total de  $100 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$  y una presión parcial de  $0,05 \text{ bar}$  (presión total de  $1 \text{ bar}$ ) de  $\text{H}_2$ . Dicha corriente se lleva a un reactor de cuarzo (diámetro interno de  $6 \text{ mm}$ ), contenido en un horno ( $1000 \text{ W}$ ) que permite un control preciso de la temperatura y bajo una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente a la de reacción.

### **3.3 Ensayos de reacción**

Este apartado tiene como objetivo describir los diferentes tipos de experimentos que se han realizado durante el desarrollo de este TFG, así como las condiciones experimentales utilizadas en cada uno de ellos. Se diferencian dos tipos de ensayos: termogravimetrías en atmósfera reactiva (experimentos en STA) y reacciones en lecho fijo.

#### **3.3.1 Experimentos en STA**

Los primeros ensayos experimentales de laboratorio se han llevado a cabo en un equipo de análisis térmico simultáneo (STA, por sus siglas en inglés) de la marca NETZSCH, modelo STA Jupiter 449 J3. El vapor de agua se ha alimentado a través de un evaporador acoplado al sistema suministrado por la misma marca comercial.

Atendiendo a los ensayos STA, se pueden diferenciar **tres bloques experimentales**. En primer lugar, y para las dos zeolitas (5A y 3A), se estudiaron las condiciones bajo las cuales se garantizaba la existencia de control cinético (ausencia de control difusional interno y externo). Después, se realizaron una serie de experimentos de adsorción-desorción de H<sub>2</sub>O en los que se estudió el efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>O (5, 8, 10 y 12vol.%) y de la temperatura (250, 300, 325, 350 y 400 °C), también sobre las dos zeolitas. Las condiciones experimentales empleadas en estos dos primeros bloques pueden verse de manera detallada en la [Tabla 2](#). Por último, se evaluó la adsorción sobre las zeolitas de otras posibles especies presentes en la reacción de *Sabatier* (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>), diferentes a la de interés (H<sub>2</sub>O).

**Tabla 2.** Condiciones experimentales empleadas en el estudio de (1) controles difusionales (interno y externo) y (2) efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>O y de la temperatura.

Control difusional interno			Control difusional externo		
Variable	Unidades	Valor	Variable	Unidades	Valor
Sólido	-	3A	Sólido	-	3A
		5A			5A
T <sup>a</sup>	°C	250	T <sup>a</sup>	°C	250
q <sub>0</sub>	NmL·min <sup>-1</sup>	100	d <sub>p</sub>	μm	160-200
[H <sub>2</sub> O]	vol.%	12	[H <sub>2</sub> O]	vol.%	12
Masa	mg	20	Masa	mg	20
		100-160			100
d <sub>p</sub>	μm	160-200	q <sub>0</sub>	NmL·min <sup>-1</sup>	200
		200-315			250
Efecto de la presión parcial de H <sub>2</sub> O			Efecto de la temperatura		
Variable	Unidades	Valor	Variable	Unidades	Valor
Sólido	-	3A	Sólido	-	3A
		5A			5A
		250			5
T <sup>a</sup>	°C	300	[H <sub>2</sub> O]	vol.%	8
		325			10
		350			12
		400	d <sub>p</sub>	μm	200-315
d <sub>p</sub>	μm	200-315	Masa	mg	20
Masa	mg	20			250
		5			300
[H <sub>2</sub> O] <sup>4</sup>	vol.%	8	T <sup>a</sup>	°C	325
		10			350
		12			400

En color azul oscuro se indica la variable estudiada en cada caso.

<sup>4</sup> En los experimentos del 5, 8 y 10vol.% de H<sub>2</sub>O, se mantiene constante el caudal de vapor de H<sub>2</sub>O alimentado en 10 NmL·min<sup>-1</sup>, disminuyéndose el de N<sub>2</sub> (190, 115 y 90 NmL·min<sup>-1</sup>, respectivamente). En los experimentos del 12vol.% de H<sub>2</sub>O, éste pasa a ser de 12 NmL·min<sup>-1</sup> para el H<sub>2</sub>O y 88 NmL·min<sup>-1</sup> para el N<sub>2</sub>.



De manera común a todos los ensayos STA, pasan a detallarse algunas de las condiciones experimentales:

- La cantidad típica de muestra analizada en todos los casos es de 20 mg ( $\pm 0,4$  mg). Previo a la realización de los distintos análisis, se lleva a cabo un ensayo de referencia (blanco) con cuarzo granular (sólido de carácter inerte).
- Se dispone de 3 mallas de diferente diámetro de partícula ( $d_p$ ), siendo estas 100-160, 160-200 y 200-315  $\mu\text{m}$ . Dependiendo del ensayo, se utilizará una u otra.
- Se emplea  $\text{N}_2$  como gas inerte y se adiciona vapor de agua (existe la posibilidad de adaptar la alimentación a otros adsorbentes como el  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$ ), siendo el caudal de  $\text{H}_2\text{O}$  mínimo permitido por el evaporador de  $10 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$  (límite operacional).
- La celda fotoeléctrica que controla la variación de peso posee una sensibilidad de  $0,1 \mu\text{g}$  y una diferencia máxima de peso entre los brazos de 500 mg.

A excepción del tercer bloque de ensayos, relativo a la adsorción de otras especies, el procedimiento experimental seguido para cada ensayo es el siguiente:

1. **Calentamiento.** Etapa inicial donde la muestra que se quiere analizar, se somete a un proceso de calentamiento controlado hasta la temperatura de trabajo requerida. Dicho calentamiento se realiza en presencia de  $\text{N}_2$  y con una rampa de temperatura ( $\beta$ ) de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Adicionalmente, con esta primera etapa se lleva a cabo una desgasificación *in-situ* de la muestra, teniéndose en todos los casos una pérdida de peso inicial comprendida entre el 12 y el 14% en peso.
2. **Estabilización de la temperatura de operación.** Como etapa previa a la adición del adsorbato, se mantiene el experimento durante un tiempo (inicialmente fueron 30 min y, después, se aumentó a 1 h) en régimen isoterma y en presencia de  $\text{N}_2$ . El objetivo no es otro sino amortiguar la inercia térmica del sistema.
3. **Adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  (u otras especies) en isoterma.** Con la temperatura estabilizada en el valor de *setpoint*, se procede a alimentar el caudal de adsorbato correspondiente en cada caso (típicamente, durante 30 min). La medida en continuo que el equipo va registrando a lo largo del ensayo, determinará la ganancia de masa del adsorbente estudiado. Tras esta etapa, el material queda saturado de agua.
4. **Desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  (u otras especies) en isoterma.** Para finalizar, se lleva a cabo el proceso de desorción a la misma temperatura a la que se ha realizado la adsorción. Para ello, se detiene la adición del adsorbato y se hace pasar un flujo de inerte durante 30 min. En este caso, la medida registrará la pérdida de peso que experimenta la muestra analizada como consecuencia de la desorción.

En lo que respecta a los ensayos del tercer bloque experimental, el procedimiento seguido es similar, pudiéndose diferenciar dos tipos de ensayos: (1) ensayos de adsorción de gases puros ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) y (2) ensayos de adsorción de mezclas de estos gases con vapor de agua ( $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$ ). En el caso de la adsorción de gases puros, se combinan varias temperaturas de adsorción (250, 300, 325, 350 y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en un mismo análisis y éste se efectúa sobre las dos zeolitas. Por su parte, la adsorción de mezclas  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$  se realiza únicamente sobre la zeolita 5A (preseleccionada de entre las dos) y a una temperatura única de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la [Tabla 3](#) se detallan las condiciones experimentales en cada uno de los casos.

**Tabla 3.** Condiciones experimentales empleadas en el estudio de adsorción de otras especies ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y mezclas  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Adsorción de gases puros ( $\text{CO}_2$ y $\text{CH}_4$ )			Adsorción de mezclas $\text{CO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CH}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$		
Variable	Unidades	Valor	Variable	Unidades	Valor
Sólido	-	3A	Sólido	-	5A
		5A	$T^a$	$^{\circ}\text{C}$	250
$T^a$	$^{\circ}\text{C}$	250	$q_0$	$\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}$	100
		300	$d_p$	$\mu\text{m}$	200-315
		325	Masa	mg	20
		350	$[\text{CO}_2]$ / $[\text{H}_2\text{O}]$	vol.%	40 / 10
		400	$[\text{CH}_4]$ / $[\text{H}_2\text{O}]$		40 / 10
$q_0$	$\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}$	100			
$d_p$	$\mu\text{m}$	200-315			
Masa	mg	20			
$[\text{CO}_2]$	vol.%	40			
$[\text{CH}_4]$		40			

En color azul oscuro se indica la variable estudiada en cada caso.

En la discusión de sus resultados, se describen aspectos más concretos relativos al procedimiento experimental seguido en este tercer y último bloque experimental relativo a los experimentos en STA.

### 3.3.2 Experimentos en lecho fijo

La segunda parte de los ensayos de reacción, la conforman una serie de dos experimentos de metanación realizados en una instalación a escala de laboratorio basada en un reactor de lecho fijo (FBR) (Figura 3). Con ellos se pretende llevar a cabo la validación experimental del proceso intensificado SESR.

El primer experimento (**‘experimento de referencia’**) constituye lo que será la referencia para evaluar la previsible mejora producida por la incorporación de un sólido adsorbente. Para ello, se utiliza  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,7 g) como sólido inerte en lugar de la zeolita 5A, la cual será empleada (en misma cantidad) en el segundo de los experimentos (**‘experimento SESR’**). En ambos casos, la cantidad de catalizador 10wt.%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  es la misma (0,3 g) (Tabla 4). La presión de trabajo es siempre la atmosférica.

Con la finalidad de que la zeolita no quede saturada en agua (y pierda con ello su actividad adsorbente), en el segundo de los experimentos se trabajará alternando etapas de reacción (metanación) con etapas de secado (desorción del  $\text{H}_2\text{O}$  que en la etapa anterior ha quedado adsorbida en la zeolita). Las **condiciones de metanación** son a una temperatura<sup>5</sup> de

<sup>5</sup> En el ‘experimento de referencia’, se realiza un barrido de 7 temperaturas diferentes (desde 400 hasta 250  $^{\circ}\text{C}$ , en intervalos de -25  $^{\circ}\text{C}$  cada hora). A efectos de comparación con el experimento que emplea zeolita 5A como adsorbente, se tomará el valor promedio de conversión de reactivos obtenido a la temperatura de 300  $^{\circ}\text{C}$ .

300 °C, con una relación  $H_2:CO_2$  alimentada correspondiente a la estequiométrica (4:1) de la reacción de *Sabatier* (r. 1) y un caudal total alimentado ( $q_0$ ) de  $150 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ . La relación volumétrica entre la cantidad de reactivos y de inertes alimentada es en todos los casos de 90:10. Respecto a las **condiciones de secado** del adsorbente (zeolita 5A), éstas son a una temperatura variable de 300 o 400 °C y un caudal total de inerte (Ar) de  $100 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ . La [Tabla 5](#) se presenta como un resumen de las condiciones de trabajo de los dos experimentos de metanación realizados en el reactor de lecho fijo.

**Tabla 4.** Relación de experimentos de metanación realizados en la instalación de lecho fijo.

Variable	Unidades	Valor
Catalizador (W)	-	10wt.%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Inerte	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5A
Catalizador: Inerte	-	1: 9
W	g	0,3
Inerte	g	2,7

En color azul oscuro se indica la variable estudiada en cada caso.

**Tabla 5.** Condiciones experimentales empleadas en los experimentos de lecho fijo.

Experimento de referencia			Experimento SESR		
Variable	Unidades	Valor	Variable	Unidades	Valor
Sólidos	-	10wt.%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sólidos	-	10wt.%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5A
d <sub>p</sub>	μm	100-160	d <sub>p</sub>	μm	100-160
Metanación			Metanación		
T <sup>a</sup>	°C	400-250	T <sup>a</sup>	°C	300
q <sub>0</sub>	mL(STP)·min <sup>-1</sup>	150	q <sub>0</sub>	mL(STP)·min <sup>-1</sup>	150
p <sub>H2</sub>		0,72	p <sub>H2</sub>		0,72
p <sub>CO2</sub>		0,18	p <sub>CO2</sub>		0,18
p <sub>N2</sub>	bar	0,05	p <sub>N2</sub>	bar	0,05
p <sub>Ar</sub>		0,05	p <sub>Ar</sub>		0,05
Secado			Secado		
T <sup>a</sup>	°C	-	T <sup>a</sup>	°C	300 o 400
q <sub>0</sub>	mL(STP)·min <sup>-1</sup>	-	q <sub>0</sub>	mL(STP)·min <sup>-1</sup>	100
p <sub>Ar</sub>	bar	-	p <sub>Ar</sub>	bar	1

Con respecto al método de análisis empleado en el Micro-GC durante los experimentos, conviene añadir que la frecuencia de muestreo ha sido siempre la misma (aproximadamente cada 5 min).

Previo a la realización de estos experimentos, se precisa de una **etapa de activación** del catalizador. Dicha etapa, se realiza en el mismo reactor en el que posteriormente se van a realizar los ensayos de reacción y como agente reductor se utiliza  $H_2$  (más detalles sobre las condiciones experimentales de reducción pueden verse en el [Anexo 5.II](#)).

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Caracterización de los sólidos

A continuación, se representan los resultados de caracterización tras aplicar las técnicas descritas en el subapartado 3.2.1 *Caracterización de los sólidos*, así como una discusión de los mismos.

#### Superficie específica mediante adsorción de N<sub>2</sub> (método BET)

La *Tabla 6* muestra la superficie específica de cada uno de los sólidos utilizados durante los diferentes ensayos.

**Tabla 6.** Superficie específica del conjunto de sólidos empleados (calculados mediante método BET en el rango  $p/p_0$  de 0,01 a 0,3).

Sólido	Superficie específica [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Desv.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sin calcinar)	200,6	0,4
10wt.%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174,5	0,3
Zeolita 5A	428,1	8
Zeolita 3A	26,0	0,04

En primer lugar, se observa una elevada superficie específica de la alúmina de partida (aproximadamente, 200 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Esta disminuye tras llevar a cabo el proceso de preparación del catalizador, esto puede ser debido fundamentalmente a dos motivos:

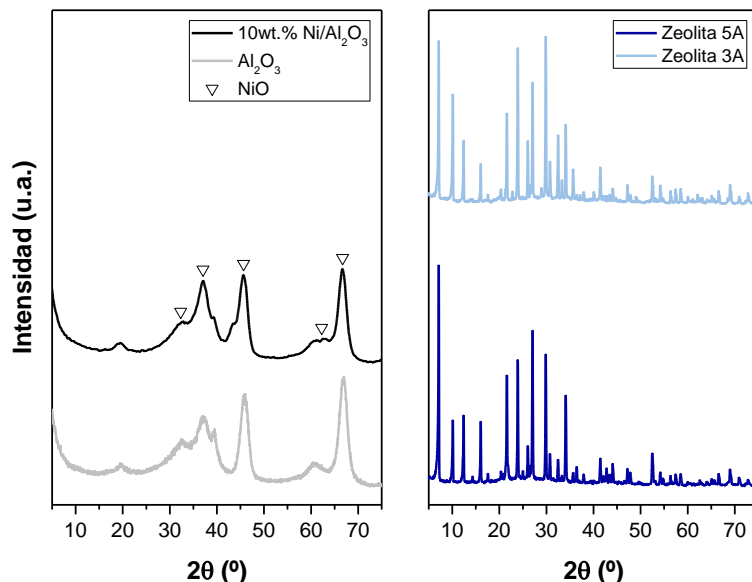
- La calcinación llevada a cabo como etapa final en el proceso de preparación del catalizador en base níquel (*Anexo 5. II*).
- La deposición de níquel en la superficie de la alúmina y consiguiente obstrucción de parte de sus poros (puede observarse como el valor de superficie específica del catalizador se corresponde razonablemente bien con el producto del área BET de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -200 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>- por la fracción que queda tras la deposición de ese 10% en peso de níquel).

Además, se advierte una elevada superficie específica de la zeolita 5A, lo cual es muy interesante de cara a su uso en aplicaciones de adsorción. En el caso de la zeolita 3A, se aprecia una muy baja superficie específica. Conviene señalar que este valor puede estar falseado, ya que las moléculas de N<sub>2</sub> (con diámetro cinético de 3,6 Å) van a encontrarse, muy probablemente, con un problema de acceso a los poros de dicha zeolita (3 Å).

#### Difracción de rayos X (XRD)

En la *Figura 4* se muestran los difractogramas correspondientes a la alúmina, el catalizador de níquel y las zeolitas 3A y 5A. En éstos se observan las diferentes fases cristalinas. Se destaca la presencia de *gamma*-alúmina, así como de óxido de níquel en el catalizador

preparado. Por su parte, la buena definición de picos que presentan los difractogramas de las dos zeolitas es indicativo de una elevada cristalinidad de las mismas.



**Figura 4.** Difractogramas correspondientes al catalizador en base níquel y sus constituyentes (izquierda) y a las dos zeolitas (derecha). Condiciones experimentales:  $2\theta = 5-90^\circ$  (paso de  $0,03^\circ$ ).

#### Fluorescencia de rayos X (XRF)

En la [Tabla 7](#) se muestran los componentes mayoritarios hallados en el catalizador 10wt.%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las zeolitas 3A y 5A.

**Tabla 7.** Análisis por fluorescencia de rayos X del catalizador y las dos zeolitas (3A y 5A).

10wt.%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Zeolita 3A			Zeolita 5A		
Elemento	Valor	Desv.	Elemento	Valor	Desv.	Elemento	Valor	Desv.
	[% p.]			[% p.]			[% p.]	
Al	45,7	0,09	Si	20,1	0,15	Si	21,1	0,16
Ni	10,3	0,13	Al	14,6	0,14	Al	19,4	0,16
Mg	0,2	0,008	K	8,2	0,13	Ca	7,1	0,11
Ti	0,06	0,003	Na	5,1	0,1	Na	3,3	0,08
Si	0,02	0,002	Mg	1,5	0,05	Fe	0,08	0,004

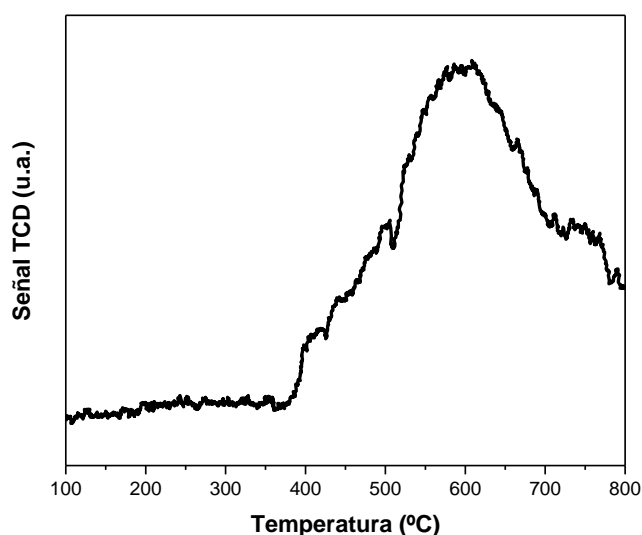
Para interpretar estos datos hay que tener en cuenta que son datos obtenidos de un análisis semicuantitativo sin patrones, por lo que no se trata de valores exactos, pero si comparables entre sí. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede comprobar la correcta preparación del catalizador puesto que el contenido en la fase metálica níquel se corresponde con el valor nominal del 10% en peso.

Respecto a la zeolita 3A, puede observarse la presencia de potasio en su composición. De manera análoga sucede para la zeolita 5A, pero en este caso con el calcio. La presencia de estos elementos concuerda con el método de formación<sup>6</sup> de estas dos zeolitas (3A y 5A) [43].

Además, en el caso de las zeolitas, se puede hacer una estimación de la relación Si/Al (uno de sus parámetros más característicos). Como se indica en el apartado [1.3 Intensificación del proceso PtG: Uso de materiales bifuncionales](#), la capacidad higroscópica de una zeolita es mayor tanto menor sea esta relación. En este caso se observa como la de la zeolita 5A (relación Si/Al de 1,09), es menor que la de la 3A (1,38).

#### Reducción a temperatura programada (TPR)

La [Figura 5](#) muestra el ensayo TPR realizado para el catalizador 10wt.%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 5.** Ensayo TPR para el catalizador 10wt.%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Condiciones experimentales:  $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $q_0 = 100\text{ mL(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$ , 5vol.% H<sub>2</sub> (balance N<sub>2</sub>).

A partir de este análisis se observa una sola reducción que muy posiblemente aglutina la reducción del NiO (a temperaturas inferiores) con distintos niveles de interacción con el soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a temperaturas más altas. La reducción efectiva comienza en torno a los 375 °C. Se considera que las cristalitas de NiO se reducen en el rango de 500 °C. El pico que se observa a los 600 °C no es relevante para este estudio. En primer lugar, porque las temperaturas de reacción van a ser muy inferiores (máximo 400 °C en el caso del experimento de referencia con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -en lugar de zeolita-), y en segundo porque la operación a temperaturas más altas, además

<sup>6</sup> Cuando se desarrollan zeolitas de tipo A, inicialmente todas son de tipo 4A (tamaño de poro de 4 Å). Este tamaño de los poros se puede manipular. Si los cristales 4A se exponen al potasio (K), puede ocurrir un intercambio iónico, reemplazando un ion sodio de la zeolita de partida (4A) por un ion potasio (más grande), creando así una abertura de poro más pequeña. Este intercambio iónico es la forma en que se preparan los cristales de las **zeolitas de tipo 3A** (tamaño de poro de 3 Å). Para ofrecer una apertura de poro ligeramente más grande, se utiliza calcio (Ca): un ion sodio se intercambia con el ión calcio (un poco más pequeño), lo que aumenta el tamaño de los poros del cristal. Se tienen así las **zeolitas de tipo 5A** (tamaño de poro de 5 Å).

de reducir el rendimiento máximo a metano (r. 1) predicho por la termodinámica, favorecería la sinterización de las cristalitas de Ni formadas. En consecuencia, la [Figura 5](#) muestra que la activación del catalizador previa a la realización de los experimentos debería realizarse a temperaturas cercanas a 500 °C.

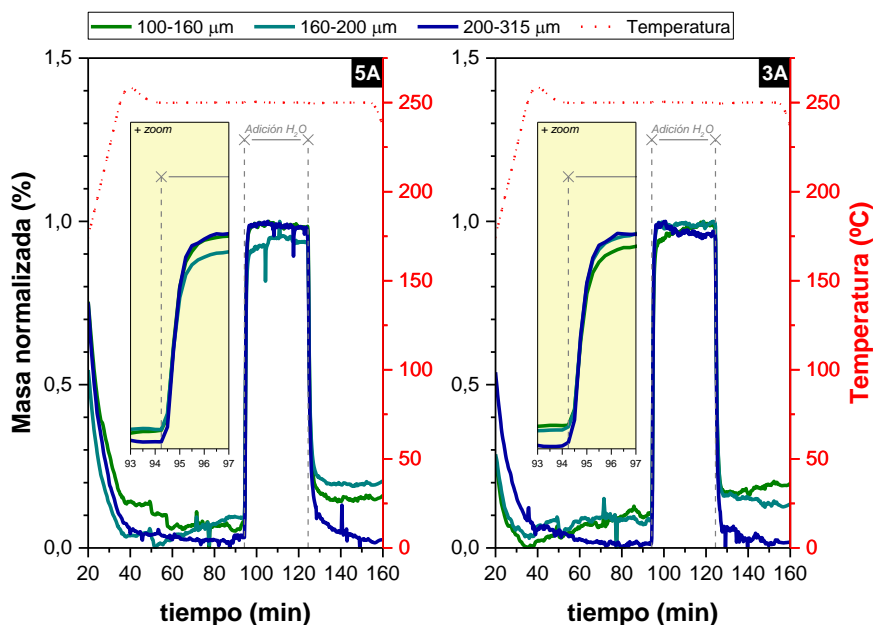
## 4.2 Experimentos en STA

### 4.2.1 Estudio de la ausencia de controles difusionales en el proceso de adsorción de agua

#### Control difusional interno

Se han realizado tres experimentos en las mismas condiciones de temperatura (250 °C), presión parcial de vapor de agua alimentada (12vol.% H<sub>2</sub>O), caudal total alimentado (100 NmL·min<sup>-1</sup>) y cantidad de sólido (~20 mg). La diferencia entre dichos experimentos, ha sido el diámetro de partícula (100-160, 160-200 y 200-315 μm) del sólido empleado en cada caso (5A y 3A).

En el supuesto de que existieran controles difusionales internos, un aumento en el diámetro de partícula del sólido, se traduciría en una disminución de la velocidad con la que la muestra gana masa ( $dMasa/dt$  o pendiente ascendente de las curvas en la [Figura 6](#)). En caso de no existir dicho control difusional, las tres curvas obtenidas deberían ser razonablemente iguales.



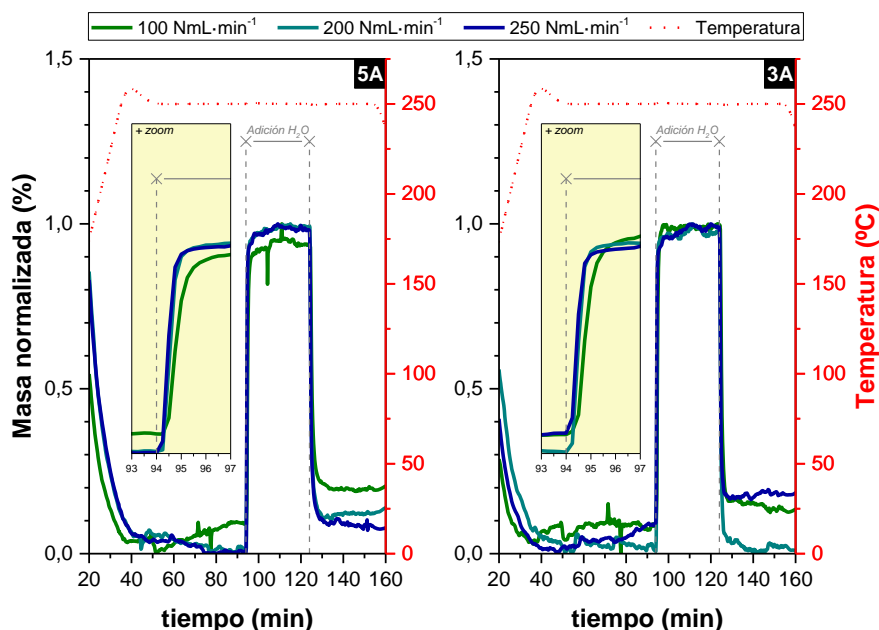
**Figura 6.** Estudio del efecto difusional interno: ensayos a diferentes tamaños de partícula. Condiciones experimentales: isoterma a 250 °C,  $q_0 = 100 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 12vol.% H<sub>2</sub>O (balance N<sub>2</sub>) y ~20 mg de muestra.

Tal y como se puede apreciar en la [Figura 6](#), no se percibe control difusional interno para ninguno de los tamaños estudiados.



### Control difusional externo

En el caso de querer garantizar la ausencia de controles difusionales externos, la variable de estudio es el caudal total alimentado (Figura 7).



**Figura 7.** Estudio del efecto difusional externo: ensayos a diferentes caudales totales alimentados. Condiciones experimentales: isoterma a 250 °C,  $d_p = 160\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ , 12vol.% H<sub>2</sub>O (balance N<sub>2</sub>) y ~20 mg de muestra.

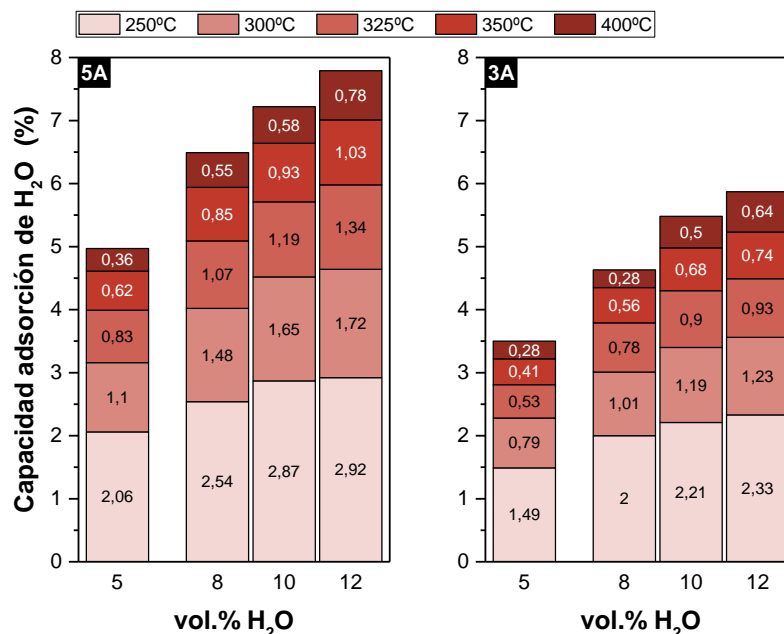
Se han probado tres caudales diferentes (100, 200 y 250 NmL·min<sup>-1</sup>), manteniendo el resto de parámetros se mantienen constantes entre los distintos experimentos: temperatura (250 °C), presión parcial de vapor de agua alimentada (12vol.% H<sub>2</sub>O), diámetro de partícula (160-200  $\mu\text{m}$ ) y cantidad de sólido (~20 mg).

Al igual que antes, en caso de existir control difusional externo, un aumento del caudal total alimentado se traduciría, traería como consecuencia una reducción de la velocidad de adsorción de agua ( $dMasa/dt$ ).

Del análisis de las pendientes de subida de la masa adsorbida representadas en la Figura 7, se puede concluir que, si bien trabajar a caudales inferiores a 100 NmL·min<sup>-1</sup> podría suponer el comienzo de la aparición de control difusional (externo), la restricción difusional externa no existe puesto que los tres caudales tienen una pendiente prácticamente coincidente.

#### 4.2.2 Adsorción de agua: Efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>O y de la temperatura

En la Figura 8 se representa, de manera sintetizada para las dos zeolitas estudiadas (5A y 3A), los valores de capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>O que se extraen del conjunto de experimentos realizados en STA. Según se ha detallado en el subapartado 3.3.1 Experimentos en STA, con estos ensayos se pretende determinar el efecto de la presión parcial de agua (5, 8, 10 y 12vol.%) y de la temperatura (250, 300, 325, 350 y 400 °C).



**Figura 8.** Capacidades de adsorción de H<sub>2</sub>O a diferentes presiones parciales de agua (5, 8 10 y 12vol.% H<sub>2</sub>O) y temperaturas (250, 300, 325, 350 y 400 °C) de las zeolitas (5A y 3A). Condiciones experimentales: d<sub>p</sub>= 200-315 μm y ~20 mg de muestra.

Se puede observar que la máxima capacidad de adsorción tiene lugar para la zeolita 5A, a la presión parcial correspondiente al 12vol.% H<sub>2</sub>O y temperatura de 250 °C, siendo esta de un 2,92% (o g/g<sup>7</sup>). Por el contrario, la mínima capacidad es de un 0,28% y se produce para la zeolita 3A, a una presión parcial del 5vol.% H<sub>2</sub>O y 400 °C. Como conclusión, se aprecia que la adsorción es mayor en ambas zeolitas a temperaturas bajas (250 °C) y presiones parciales de agua altas (12vol.% H<sub>2</sub>O). Además, comparando los dos sólidos evaluados, se advierte que esta adsorción es mayor en el caso de la zeolita 5A.

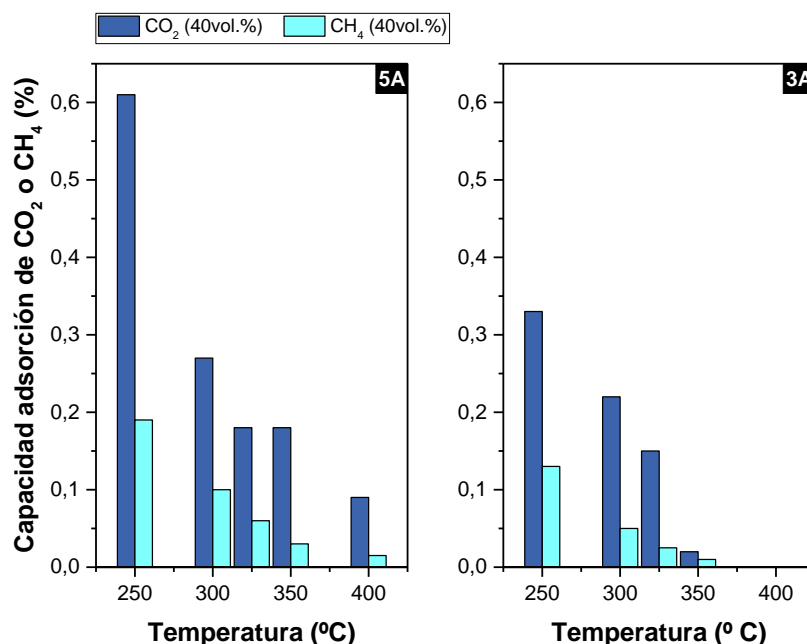
El conjunto de experimentos individualizados que conforman el estudio de presión parcial de H<sub>2</sub>O y temperatura aquí presentado, pueden verse en el [Anexo 4](#).

#### 4.2.3 Adsorción de otras especies

Además del agua, las zeolitas también pueden adsorber otros gases. Así lo informan Aguilera-González et al. [44] en su trabajo, donde hablan del uso de zeolitas con la misma estructura (LTA) que las propuestas en este TFG, para procesos de adsorción de CO<sub>2</sub> (junto con el H<sub>2</sub>, reactivo principal en la reacción de *Sabatier* -r.1-). En base a lo anterior, en este subapartado se presentan los resultados que derivan del estudio de adsorción de otras especies diferentes al H<sub>2</sub>O (véase CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> -producto principal de la reacción-, y mezclas CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O) realizado en STA.

<sup>7</sup> Gramos de vapor de agua adsorbidos (adsorbato) por cada gramo de zeolita ensayada (adsorbente).

En la [Figura 9](#) se muestran los resultados relativos a la adsorción de gases puros ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) para ambas zeolitas:



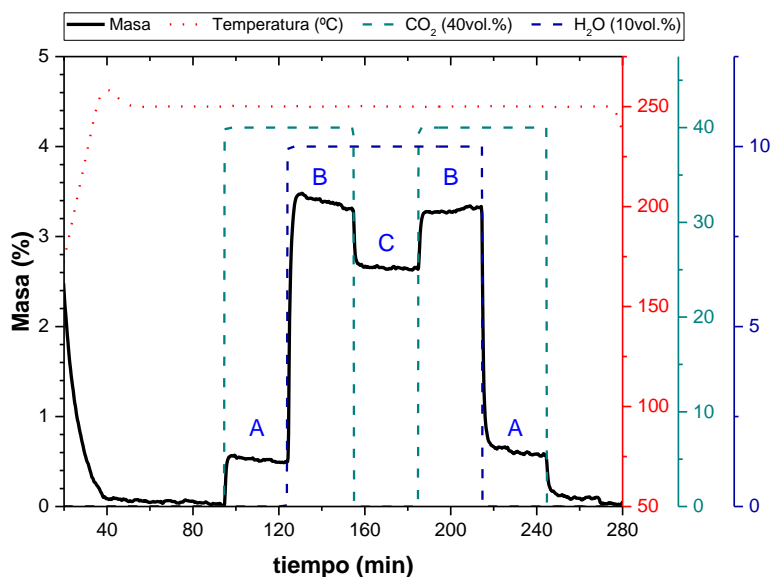
**Figura 9.** Capacidades de adsorción de gases puros ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) a diferentes temperaturas (250, 300, 325, 350 y 400 °C) de las zeolitas (5A y 3A). Condiciones experimentales:  $q_0 = 100 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $d_p = 200\text{-}315 \text{ } \mu\text{m}$ , 40vol.%  $\text{CO}_2$  (balance  $\text{N}_2$ ) o 40vol.%  $\text{CH}_4$  (balance  $\text{N}_2$ ) y  $\sim 20 \text{ mg}$  de muestra.

Para ambas zeolitas (5A y 3A), y hasta los 350 °C, existe cierta adsorción de  $\text{CO}_2$  (más acusada para el caso de la 5A). A 400 °C no se observa adsorción de ningún tipo. Por su parte, para el caso de la adsorción de  $\text{CH}_4$ , ésta es prácticamente despreciable en todos los casos (salvo en el de la zeolita 5A a la temperatura de 250 °C). De manera genérica, la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbida es siempre mayor que la del  $\text{CH}_4$  y la zeolita 5A sigue adsorbiendo más cantidad del gas en cuestión ( $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$ ) que la 3A (tal y como ocurría en el caso del  $\text{H}_2\text{O}$ ).

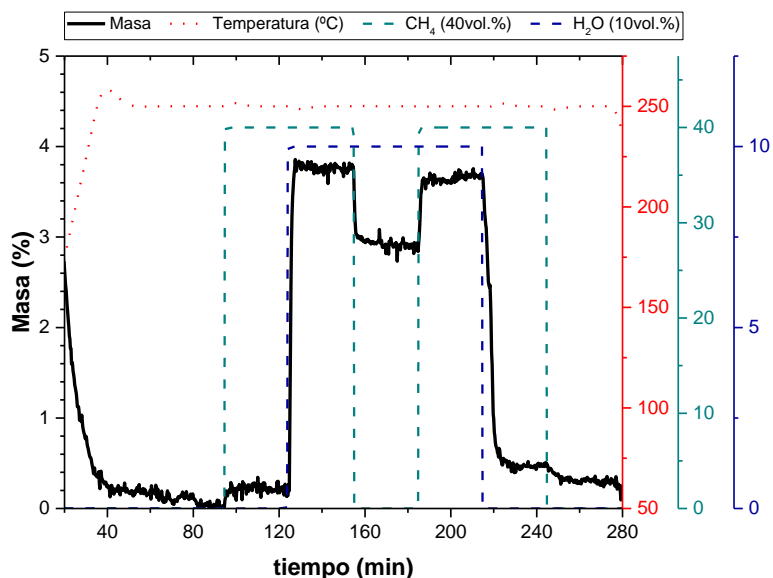
De cara a determinar si estas cantidades se pueden comparar con la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ , se han realizado, para el caso de la zeolita 5A, una serie de ensayos STA (250 °C) donde se alimentaron mezclas  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$ . La presión parcial de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  se mantuvo en un 40vol.%, mientras que la de  $\text{H}_2\text{O}$  en un 10vol.% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

El procedimiento experimental seguido en estos casos es similar al explicado en el subapartado [3.3.1 Experimentos en STA](#), con la posibilidad de alimentar simultáneamente en este caso dos adsorbatos ( $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Lo primero que se observa en ambas figuras es una pérdida de masa. Ésta se debe a la desgasificación *in-situ* (humedad y otras impurezas) de la muestra ensayada que, en todos los ensayos STA, ocurre con la etapa inicial de calentamiento. Atendiendo a la [Figura 10](#), la cantidad adsorbida de  $\text{CO}_2$  (etapa A) se corresponde con un 0,5%. Esta cantidad se incrementa hasta un 3,4% con la adición simultánea de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  (etapa B) y, posteriormente, disminuye a un 2,7% cuando se interrumpe la alimentación de  $\text{CO}_2$  (etapa C). Para el caso de la mezcla  $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$  ([Figura 11](#)), estos valores representan un 0,3% (alimentación de solo  $\text{CH}_4$ ), un 3,8% (adición simultánea de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) y un 2,9% (alimentación de solo  $\text{H}_2\text{O}$ ).



**Figura 10.** Adsorción de mezclas  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{O}$  para la zeolita 5A. Condiciones experimentales: isoterma a  $250^\circ\text{C}$ ,  $q_0 = 100 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $d_p = 200\text{-}315 \mu\text{m}$ , 40vol.%  $\text{CO}_2$  / 10vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  (balance  $\text{N}_2$ ) y  $\sim 20 \text{ mg}$  de muestra.



**Figura 11.** Adsorción de mezclas  $\text{CH}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}$  para la zeolita 5A. Condiciones experimentales: isoterma a  $250^\circ\text{C}$ ,  $q_0 = 100 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $d_p = 200\text{-}315 \mu\text{m}$ , 40vol.%  $\text{CH}_4$  / 10vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  (balance  $\text{N}_2$ ) y  $\sim 20 \text{ mg}$  de muestra.

En ambas situaciones, se observa que el aumento de masa experimentado con el agua es mayor que cualquiera de los otros dos gases ( $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$ ). Estos resultados sugieren que la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  es significativamente mayor que la de  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$ , y que los valores estables (mesetas) coincidan con las situaciones de equilibrio entre la presión parcial en el interior de los poros y la presión parcial en la fase gas externa a la partícula.

## 4.3 Experimentos en lecho fijo

### 4.3.1 Estudio de la ausencia de controles difusionales en el proceso de metanación

Con el mismo criterio que se ha seguido en el subapartado 4.2.1 Estudio de la ausencia de controles difusionales en el proceso de adsorción de agua, y de forma previa a la realización de los experimentos en el reactor de lecho fijo, resulta interesante garantizar la ausencia de resistencias difusionales (externa o interna), en este caso, para las condiciones de operación propuestas para la validación experimental del proceso SESR. Una reacción bajo control difusional es capaz de enmascarar la actividad intrínseca del catalizador, lo cual puede resultar perjudicial de cara a posteriores estudios cinéticos.

El estudio exhaustivo que garantiza la existencia de control cinético (y por consiguiente, la ausencia de dichas resistencias difusionales), fue llevado a cabo por Esteban [41]. Se observó que, para caudales superiores a  $125 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ , y utilizando una granulometría de alúmina similar a la empleada en este trabajo, no existía control difusional externo. Con respecto al control difusional interno, no se encontró ninguna influencia del tamaño de partícula en el rango de  $100\text{-}250 \text{ }\mu\text{m}$ .

### 4.3.2 Validación experimental del proceso SESR

Llegados a este punto, conviene recordar que el objetivo último de este capítulo pasa por validar la previsible mejora que supone el incorporar un adsorbente selectivo al agua en el proceso de metanación de  $\text{CO}_2$ .

Para ello, se plantea la realización de dos experimentos en un reactor de lecho fijo atmosférico: experimento de referencia (ID: 'Referencia') y experimento SESR (ID: 'SESR'). En ambos dos, y tal y como se ha explicado en el subapartado 3.3.2 Experimentos en lecho fijo, se trabaja con la misma relación  $\text{H}_2\text{:CO}_2$  (4:1) y caudal total alimentado ( $150 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ ). El catalizador (10wt.%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la carga empleada<sup>8</sup> (0,3 g) también coinciden, así como la relación reactivos:inertes (90:10 v.). La diferencia entre ambos se encuentra en el sólido que incorporan como mezcla del catalizador. Mientras que en el experimento de referencia se emplea  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,7 g) por su reconocido carácter inerte, en el experimento SESR se empleará la misma cantidad, pero de zeolita 5A (adsorbente preseleccionado).

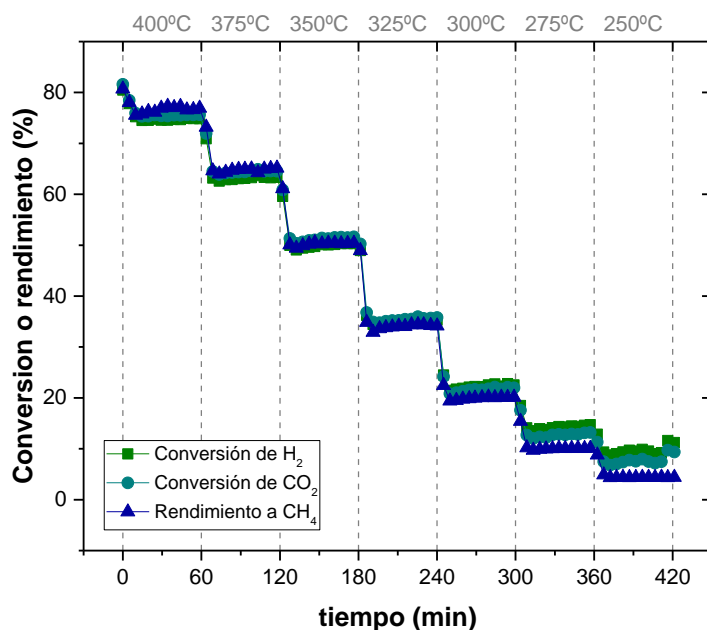
#### Experimento de referencia

Según lo explicado en el párrafo anterior, previo a la ejecución del experimento SESR se realizó un ensayo de metanación (con alúmina como inerte y a distintas temperaturas), para cuantificar el grado de conversión de la reacción de *Sabatier* y tomar estos valores como referencia ante el SESR.

Durante el comienzo del experimento se observó un incremento de la temperatura del lecho catalítico, que en ningún caso llegó a superar los  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estos aumentos de temperatura se atribuyen a la elevada exotermicidad de las reacciones involucradas en el proceso de metanación. Aún con todo, el óptimo control PID del horno permitió una rápida estabilización de la temperatura en un corto periodo de tiempo (aproximadamente 10 min).

---

<sup>8</sup> En base a los parámetros descritos, se tiene una velocidad espacial ( $W/q_0$ ) de  $20 \cdot 10^{-4} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mL(STP)}^{-1}$ .

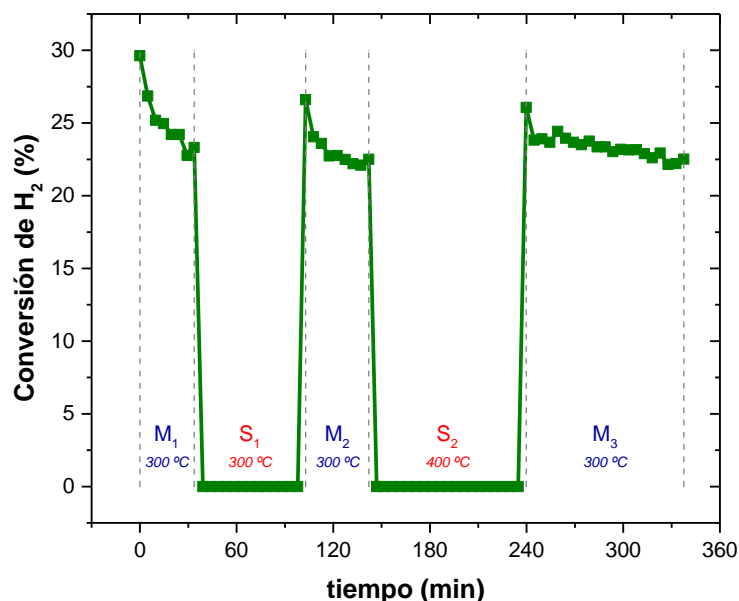


**Figura 12.** Experimento de referencia con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Condiciones experimentales de análisis:  $q_0 = 150 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $W/q_0 = 20 \cdot 10^{-4} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL(STP)}^{-1}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ , reactivos:inertes = 90:10 v.,  $W:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:9$ . Error promedio global en el balance al carbono = 1,2%.

En la [Figura 12](#) se representan los resultados obtenidos para el experimento de referencia con alúmina. Se observa una caída gradual de la conversión de ambos reactivos conforme desciende la temperatura de trabajo. El rendimiento a metano sigue la misma tendencia, con valores muy próximos a la conversión de  $\text{CO}_2$  debido a la no detección de cantidades significativas de monóxido de carbono. Las diferencias entre ambos (conversión y rendimiento) pueden ser atribuibles a error experimental en el sistema de análisis. El máximo valor de conversión (o rendimiento) se encuentra a una temperatura de 400 °C, siendo este de entorno al 75%. Por su parte, a 300 °C (temperatura a la cual se va a realizar posteriormente el experimento SESR), la conversión de  $\text{H}_2$  tiene un valor promedio de un 22,2%.

### Experimento SESR

Analizados los parámetros de conversión y rendimiento obtenidos en la reacción de *Sabatier* con el catalizador 10wt.%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se procedió a repetir el experimento, a la temperatura de 300°C, pero en este caso empleando zeolita 5A como agente diluyente del lecho. Los resultados del mismo se muestran en la [Figura 13](#).

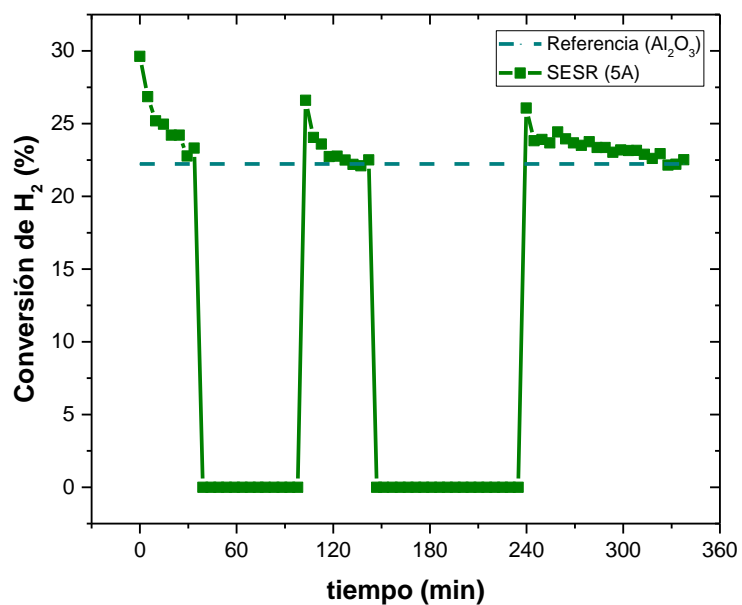


**Figura 13.** Conversión de H<sub>2</sub> obtenida durante las tres etapas de metanación (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> y M<sub>3</sub>) en el proceso intensificado (SESR). Condiciones experimentales de *metanación*: T= 300 °C, q<sub>0</sub>= 150 mL(STP)·min<sup>-1</sup>, W/q<sub>0</sub>= 20·10<sup>-4</sup> g<sub>cat</sub>·min·mL(STP)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>= 4:1, reactivos:inertes= 90:10 v., W:5A= 1:9. Condiciones experimentales de *secado*: T= 300 o 400 °C, q<sub>0</sub>= 100 mL(STP)·min<sup>-1</sup> de Ar. Error promedio global en el balance al carbono= 3,3%.

Dicho experimento se divide en tres etapas de metanación (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> y M<sub>3</sub>) realizadas en las mismas condiciones experimentales. En todas ellas, se observa cómo, partiendo de situaciones de elevada conversión de H<sub>2</sub>, ésta va disminuyendo de manera progresiva a lo largo del tiempo hasta llegar a un tramo donde parece que se estabiliza. Este fenómeno, lleva a pensar que el adsorbente empleado (en este caso, zeolita 5A) se ha saturado. Con el fin de desorber el agua adsorbida en la zeolita, se inicia un proceso de secado (S<sub>1</sub>). Este proceso se lleva a cabo con un flujo de inerte (Ar) correspondiente a 100 mL(STP)·min<sup>-1</sup>. Para el proceso de secado S<sub>1</sub>, la temperatura empleada fue de 300 °C. Dado que experimentalmente se vio que la segunda etapa de metanación (M<sub>2</sub>) alcanzaba valores de menor conversión y que, además, la zeolita se saturaba antes, se procedió a aumentar la temperatura (400 °C) en el siguiente ciclo de secado (S<sub>2</sub>). De esta manera, la última etapa de metanación (M<sub>3</sub>) recupera el efecto potenciado producido por la zeolita no saturada en agua.

### Comparación de ambos experimentos

Por último, se procede a comparar ambos experimentos [Figura 14](#). Para ello, se incorpora como referencia el valor promedio de conversión de H<sub>2</sub> obtenido en el experimento con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300 °C ([Figura 12](#)). Se corrobora el significativo aumento de conversión obtenido al incorporar la zeolita 5A en el sistema de reacción (mientras que el experimento de referencia - con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- arroja un valor estable de conversión de H<sub>2</sub> del 22,2%, el SESR -con zeolita 5A- llega a alcanzar valores puntuales máximos cercanos al 30% -antes de saturarse-).



**Figura 14.** Validación experimental del proceso SESR. Representación conjunta del experimento de referencia y del intensificado (SESR). Condiciones experimentales de análisis: ver Figura 12 y Figura 13.



## 5 CONCLUSIONES

Tras la realización de este TFG, cuyo objetivo principal pasa por intensificar el proceso de metanación de  $\text{CO}_2$  (reacción de *Sabatier*) desde un punto de vista termodinámico (desplazamiento del equilibrio de la reacción mediante la adsorción *in-situ* del agua producida - proceso SESR-), las conclusiones que se extraen son las siguientes:

- **Caracterización de los sólidos.** El catalizador de níquel utilizado ha mostrado un valor de área BET elevado ( $174,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Según ensayo TPR con  $\text{H}_2$ , la temperatura de reducción de su especie activa ( $\text{NiO}$  a  $\text{Ni}$ ) se establece en  $500^\circ\text{C}$ . De los dos sólidos adsorbentes propuestos, la zeolita 5A presenta mayor superficie específica ( $428,1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) que la zeolita 3A ( $26,0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Además, del análisis de fluorescencia (XRF), se ha podido comprobar que la relación  $\text{Si}/\text{Al}$  de la zeolita 5A es menor (1,1 frente a 1,4), lo cual lleva a pensar que su carácter hidrófilo será algo mayor. Se concluye, de los resultados preliminares, que la zeolita 5A tiene mayor poder adsorbente que la zeolita 3A.
- **Estudio del control difusional en el proceso de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  en las zeolitas.** Los ensayos STA realizados a distintos tamaños de partícula ( $100\text{-}160$ ,  $160\text{-}200$  y  $200\text{-}315 \mu\text{m}$ ) y distintos caudales totales alimentados ( $100$ ,  $200$  y  $250 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), han confirmado la ausencia de cualquier tipo de control difusional (interno y externo). Se establece el caudal de  $100 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$  como límite inferior para la aparición de algún tipo de control difusional externo.
- **Adsorción de agua: Efecto de la presión parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  y de la temperatura.** Comparando el poder adsorbente de las dos zeolitas ensayadas, éste es siempre mayor para la zeolita 5A que para la 3A. Se aprecia que la adsorción es mayor a temperaturas bajas ( $250^\circ\text{C}$ ) y presiones parciales de agua altas ( $12 \text{ vol.}\%\text{H}_2\text{O}$ ), alcanzándose un valor máximo de capacidad de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  para la zeolita 5A de  $2,92 \text{ g/g}$ . En base a lo anterior, se preselecciona la zeolita 5A como sólido adsorbente a utilizar en los experimentos posteriores de validación del proceso SESR en lecho fijo.
- **Adsorción de otras especies.** Se comprueba que, aunque ambas zeolitas son capaces de adsorber otras posibles especies presentes en la reacción de *Sabatier* ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ), esta cantidad es considerablemente menor comparada con la de  $\text{H}_2\text{O}$  (p. ej. la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ , para la zeolita 5A y una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , es del orden de 5 veces mayor que la de  $\text{CO}_2$ ; en el caso del  $\text{CH}_4$ , ésta relación aumenta a un valor de 15). La adsorción de  $\text{CO}_2$  es siempre mayor que la de  $\text{CH}_4$  y, para los dos gases, ésta disminuye con la temperatura.
- **Validación experimental del proceso SESR en lecho fijo.** La incorporación de un sólido adsorbente (zeolita 5A) en el sistema de reacción, resulta en un aumento significativo de la conversión de  $\text{H}_2$  (en condiciones de zeolita completamente seca, dicha conversión llega a ser un 35% superior con respecto al experimento de referencia con alúmina). Ésta va disminuyendo a medida que la zeolita se va saturando en agua, por lo que es necesario alternar las etapas de metanación con etapas intermedias de secado para desorber el agua y recuperar así la actividad del adsorbente. Esta etapa es más eficaz a  $400^\circ\text{C}$  que a  $300^\circ\text{C}$ . Los ciclos de adsorción-

desorción confirmaron la viabilidad de la regeneración continua y la reutilización del lecho catalítico y el adsorbente.

## 5.1 Propuestas de futuro

Al suponer la investigación presentada en este trabajo el lanzamiento de un nuevo proceso, la cantidad de nuevos frentes de trabajo que se abren son múltiples y variados. A modo de ejemplo, a continuación se muestra un listado de algunos de ellos:

- Estimación del 'grado de uso' del adsorbente en los ensayos SESR de lecho fijo. Entendiéndose como 'grado de uso', a la relación entre la cantidad de  $H_2O$  adsorbida por la zeolita durante la etapa experimental de metanación y su capacidad máxima de captación de  $H_2O$ .
- Análisis experimental detallado de diferentes variables de operación y su influencia sobre el proceso SESR. Inicialmente, éstas podrían ser la temperatura (adsorción vs. desorción), la presión total del sistema o la relación entre la cantidad de catalizador empleado y la de adsorbente.
- Ensayos con otros catalizadores modificados, ya sea mediante el uso de otras fases activas probadas en el laboratorio (p. ej. rutenio) o la incorporación de pequeñas cantidades de una segunda fase metálica (p. ej. hierro) que mejore la actividad intrínseca del ya trabajado.
- Estudio de diferentes configuraciones de reactor, tales como reactores de lecho fluidizado (de doble zona), en los que la adsorción y desorción de  $H_2O$  se lleven a cabo en un mismo recipiente (aprovechando la circulación de sólidos propia del lecho fluidizado) y de forma simultánea.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] United Nations, "2019 Revision of World Population Prospects", no. 26. 2019. Disponible en: <https://population.un.org/wpp/> [Último acceso: 07/2020].
- [2] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2019", 2019. Disponible en: <https://www.iea.org> [Último acceso: 07/2020].
- [3] British Petroleum Company, "BP Statistical Review of World Energy", 2019. Disponible en: <https://www.bp.com> [Último acceso: 07/2020].
- [4] Comisión interministerial para la Economía Circular, "España Circular 2030: Estrategia Española de Economía Circular", 2020. [Online]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es> [Último acceso: 08/2020].
- [5] Parlamento Europeo, "Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo por el que se establece el marco para lograr la neutralidad climática y se modifica el Reglamento (UE) 2018/1999 («Ley del Clima Europea»)", *Bol. Unión Eur.*, 2020.
- [6] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, and S. Espatolero, "Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO<sub>2</sub>", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 69, pp. 292–312, 2017.
- [7] B. Rego de Vasconcelos and J. M. Lavoie, "Recent advances in power-to-X technology for the production of fuels and chemicals", *Front. Chem.*, pp. 1–24, 2019.
- [8] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, S. Fendt, and V. Dieterich, "Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review", *Energy Environ. Sci.*, 2020.
- [9] S. B. Walker, D. van Lanen, U. Mukherjee, and M. Fowler, "Greenhouse gas emissions reductions from applications of Power-to-Gas in power generation", *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 20, pp. 25–32, 2017.
- [10] I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel, and P. G. Kougias, "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives", *Biotechnol. Adv.*, vol. 36, no. 2, pp. 452–466, 2018.
- [11] P. Sabatier and J. B. Senderens, "New Synthesis of Methane", *Comptes Rendus Hebd. des Seances del Acad. des Scrences*, vol. 134, pp. 514–516, 1902.
- [12] P. Kangas, F. Vidal Vázquez, J. Savolainen, R. Pajarre, and P. Koukkari, "Thermodynamic modelling of the methanation process with affinity constraints", *Fuel*, vol. 197, no. June, pp. 217–225, 2017.
- [13] K. Ghaib and F. Z. Ben-Fares, "Power-to-Methane: A state-of-the-art review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June 2017, pp. 433–446, 2018.
- [14] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, and F. Su, "Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas", *RSC Adv.*, vol. 5, no. 29, pp. 22759–22776, 2015.
- [15] A. Sanz-Martínez, J. Herguido, and J. . Peña, "Metanación de CO<sub>2</sub> en reactor de lecho

- fluidizado: análisis para catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Jorn. Jóvenes Investig. del I3A*, vol. 7, 2019.
- [16] J. Kirchner, J. K. Anolleck, H. Lösch, and S. Kureti, “Methanation of CO<sub>2</sub> on iron based catalysts”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 223, pp. 47–59, 2018.
- [17] I. Martínez-Visus, “Metanación de CO<sub>2</sub> en reactor de lecho fluidizado para la producción de gas natural sintético con catalizadores basados en níquel-hierro”, *Trab. Fin Grado. Esc. Ing. y Arquít. Univ. Zaragoza*, 2019.
- [18] D. J. K. & D. N. S. Kang, H.-J. Lee, “Effect of Nonthermal Plasma on the Methanation of Carbon Monoxide over Nickel Catalyst”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, pp. 437–447, 2010.
- [19] C. Swalus, M. Jacquemin, C. Poleunis, P. Bertrand, and P. Ruiz, “CO<sub>2</sub> methanation on Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at low temperature: ‘In situ’ supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 41–50, 2012.
- [20] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, and P. L. Antonucci, “Supported catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: A review”, *Catalysts*, vol. 7, no. 2, pp. 1–28, 2017.
- [21] D. Pandey and G. Deo, “Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO<sub>2</sub> methanation reaction”, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 33, pp. 99–107, 2016.
- [22] E. J. Maginn, “What to do with CO<sub>2</sub>”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 24, pp. 3478–3479, 2010.
- [23] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, and G. Xu, “A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas”, *RSC Adv.*, vol. 2, no. 6, pp. 2358–2368, 2012.
- [24] A. I. Stankiewicz and J. A. Moulijn, “Process intensification: Transforming Chemical Engineering”, *Chem. Eng. Prog.*, no. January, pp. 22–34, 2000.
- [25] C. Bartholomew and R. Farrauto, “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes”, *Wiley*, vol. ed. 2, 2006.
- [26] Boletín Oficial del Estado, “Resolución de 21 de diciembre de 2012, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifica el protocolo de detalle PD-01”, pp. 889–892, 2013.
- [27] A. Catarina Faria, C. V. Miguel, and L. M. Madeira, “Thermodynamic analysis of the CO<sub>2</sub> methanation reaction with in situ water removal for biogas upgrading”, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 26, no. February, pp. 271–280, 2018.
- [28] A. Zachopoulos and E. Heracleous, “Overcoming the equilibrium barriers of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol via water sorption: A thermodynamic analysis”, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 21, no. March, pp. 360–367, 2017.
- [29] N. Diban, A. Urtiaga, I. Ortiz, J. Ereña, J. Bilbao, and A. Aguayo, “Improved performance of a PBM reactor for simultaneous CO<sub>2</sub> capture and DME synthesis”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 1947–19487, 2014.

- [30] L. Y. Sánchez, “Empleo de zeolitas en procesos de adsorción y separación de hidrocarburos de cadena corta”, *Tesis Dr. Univ. Val.*, pp. 7–19, 2018.
- [31] A. Borgschulte, N. Galladant, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, and A. Züttel, “Sorption enhanced CO<sub>2</sub> methanation”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 24, pp. 9620–9625, 2013.
- [32] S. Walspurger, G. D. Elzinga, J. W. Dijkstra, M. Sarić, and W. G. Haije, “Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations”, *Chem. Eng. J.*, vol. 242, pp. 379–386, 2014.
- [33] R. Delmelle, J. Terreni, A. Remhof, A. Heel, J. Proost, and A. Borgschulte, “Evolution of water diffusion in a sorption-enhanced methanation catalyst”, *Catalysts*, vol. 8, no. 9, pp. 1–15, 2018.
- [34] R. Mannschreck and I. Agirre, “Sorption Enhanced Methanation: A Study on Reactor Configuration and Sorption Effects on the Sabatier Process”, *Nevada State Undergrad. Res. J.*, vol. 5, 2019.
- [35] R. Delmelle, R. B. Duarte, T. Franken, and D. Burnat, “Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO<sub>2</sub> methanation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 44, pp. 20185–20191, 2016.
- [36] S. A. Jenkins, S. Waszkiewicz, G. L. Quarini, and M. J. Tierney, “Drying saturated zeolite pellets to assess fluidised bed performance”, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 22, no. 7, pp. 861–871, 2002.
- [37] D. A. J. M. Ligthart, R. A. Van Santen, and E. J. M. Hensen, “Influence of particle size on the activity and stability in steam methane reforming of supported Rh nanoparticles”, *J. Catal.*, vol. 280, no. 2, pp. 206–220, 2011.
- [38] C. Hulteberg, “Sulphur-tolerant catalysts in small-scale hydrogen production, a review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 5, pp. 3978–3992, 2012.
- [39] M. Ashrafi, C. Pfeifer, T. Pröll, and H. Hofbauer, “Experimental study of model biogas catalytic steam reforming: 2. Impact of sulfur on the deactivation and regeneration of Ni-based catalysts”, *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 4190–4195, 2008.
- [40] M. P. Andersson, F. Abild-Pedersen, I. N. Remediakis, and J. Engbæk, “Structure sensitivity of the methanation reaction: H<sub>2</sub>-induced CO dissociation on nickel surfaces”, *J. Catal.*, vol. 255, no. 1, pp. 6–19, 2008.
- [41] I. Esteban Moreno, “Producción de gas natural sintético (P2G) con catalizadores basados en Níquel: Análisis de las variables del sistema”, *Trab. Fin Grado. Esc. Ing. y Arquít. Univ. Zaragoza*, 2018.
- [42] D. Aylagas Delgado, “Metanación de CO<sub>2</sub> con hidrógeno en lecho fluidizado para ‘upgrading’ de biogás: análisis de catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Trab. Fin Grado. Esc. Ing. y Arquít. Univ. Zaragoza*, 2018.
- [43] Heng Ye, “3A, 4A, 5A, 13X... What’s the difference?”. Disponible en: [hengyeinc.com/3a-4a-5a-13x-whats-the-difference/](http://hengyeinc.com/3a-4a-5a-13x-whats-the-difference/) [Último acceso: 08-2020].

- [44] S. C. Aguilera Gonzalez, Elsa Nadia, Julia María, Ortiz Reyes, María Esther, “Adsorbentes para la deshidratación de gas húmedo dulce: Avances y tendencias.”, *RTQ*, vol. 33, pp. 59–78, 2013.
- [45] K. Zeng and D. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, 2010.
- [46] A. Ruiz García, “Sistemas power to gas: contribución a la implementación de fuentes de energía renovables”, *Esc. Técnica Super. Ing. Univ. Sevilla. Trab. Fin Grado.*, 2018.

# Anexos

---



**CREG**

Catalysis, Molecular Separations  
and Reactor Engineering Group





## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>1</b>	<b>ANEXO 1: CALIBRACIÓN MEDIDORES-CONTROLADORES DE FLUJO MÁSSICO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ANEXO 2: CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>ANEXO 3: CÁLCULOS REALIZADOS .....</b>	<b>6</b>
3.1	Tratamiento de datos experimentales .....	6
3.2	Preparación del catalizador .....	7
3.3	Termodinámica de la reacción de <i>Sabatier</i> .....	8
<b>4</b>	<b>ANEXO 4: ADSORCIÓN DE AGUA: EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE H<sub>2</sub>O Y DE LA TEMPERATURA.....</b>	<b>9</b>
4.1	Efecto de la presión parcial .....	9
4.2	Efecto de la temperatura .....	10
<b>5</b>	<b>ANEXO 5: PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>11</b>
5.1	Carga del catalizador en el reactor.....	11
5.2	Activación del catalizador.....	11
5.3	Preparación de los equipos .....	11
5.4	Ensayo de reacción.....	11

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Calibrado del medidor de Ar. ....	1
<b>Figura 2.</b> Calibrado del medidor de CO <sub>2</sub> . ....	1
<b>Figura 3.</b> Calibración del medidor de N <sub>2</sub> . ....	1
<b>Figura 4.</b> Calibración del medidor de CH <sub>4</sub> . ....	1
<b>Figura 5.</b> Calibración del medidor de H <sub>2</sub> . ....	2
<b>Figura 6.</b> Calibración cromatográfica H <sub>2</sub> (Ch. 2). ....	4
<b>Figura 7.</b> Calibración cromatográfica N <sub>2</sub> (Ch. 2). ....	4
<b>Figura 8.</b> Calibración cromatográfica CH <sub>4</sub> (Ch. 2). ....	4
<b>Figura 9.</b> Calibración cromatográfica CH <sub>4</sub> (Ch. 3). ....	4
<b>Figura 10.</b> Calibración cromatográfica CO <sub>2</sub> (Ch. 3). ....	4
<b>Figura 11.</b> Calibración cromatográfica CO (Ch. 1). ....	5
<b>Figura 12.</b> Evolución de los flujos molares en función de la temperatura para una alimentación sin metano (gráfica A) y con metano (gráfica B). Condiciones de simulación: SRK como paquete termodinámico; F <sub>0</sub> = 100 kmol/h; H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 4:1; R:I= 90:10; CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 7:3, para el caso de la gráfica B). ....	8
<b>Figura 13.</b> Análisis del efecto de la presión parcial de H <sub>2</sub> O para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 250 °C y ~20 mg de muestra....	9
<b>Figura 14.</b> Análisis del efecto de la presión parcial de H <sub>2</sub> O para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 300 °C y ~20 mg de muestra....	9
<b>Figura 15.</b> Análisis del efecto de la presión parcial de H <sub>2</sub> O para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 325 °C y ~20 mg de muestra....	9
<b>Figura 16.</b> Análisis del efecto de la presión parcial de H <sub>2</sub> O para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 350 °C y ~20 mg de muestra....	9
<b>Figura 17.</b> Análisis del efecto de la presión parcial de H <sub>2</sub> O para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 400 °C y ~20 mg de muestra..	10
<b>Figura 18.</b> Análisis del efecto de la temperatura para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma para cada temperatura, 5vol.% H <sub>2</sub> O y ~20 mg de muestra. ....	10

**Figura 19.** Análisis del efecto de la temperatura para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B).  
Condiciones experimentales de análisis: isoterma para cada temperatura, 8vol.% H<sub>2</sub>O y ~20 mg  
de muestra. .... 10

**Figura 20.** Análisis del efecto de la temperatura para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B).  
Condiciones experimentales de análisis: isoterma para cada temperatura, 10vol.% H<sub>2</sub>O y ~20 mg  
de muestra. .... 10

**Figura 21.** Análisis del efecto de la temperatura para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B).  
Condiciones experimentales de análisis: isoterma para cada temperatura, 8vol.% H<sub>2</sub>O y ~20 mg  
de muestra. .... 10

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Balances de materia para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> con posible CH<sub>4</sub> en la  
alimentación..... 6



## 1 ANEXO 1: CALIBRACIÓN MEDIDORES-CONTROLADORES DE FLUJO MÁSSICO

Como trabajo previo a la realización de los experimentos en la instalación de laboratorio de lecho fijo, se efectuó la calibración de los medidores-controladores de flujo másico de la zona de alimentación. Para ello, se utilizó un burbujímetro en condiciones de laboratorio y luego se realizó la conversión de los caudales a condiciones estándar de temperatura (273,15 K) y presión (100 kPa). Para el caso de medidores-controladores BROOKS, se requiere la introducción de un porcentaje de apertura, mientras que para los ALICATS un valor de caudal másico en mL/min. Los resultados de las calibraciones se muestran desde la [Figura 1](#) hasta la [Figura 5](#).

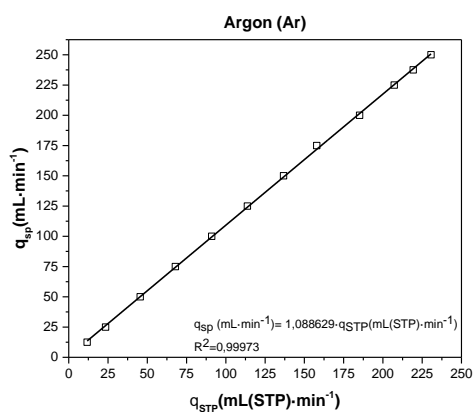


Figura 1. Calibrado del medidor de Ar.

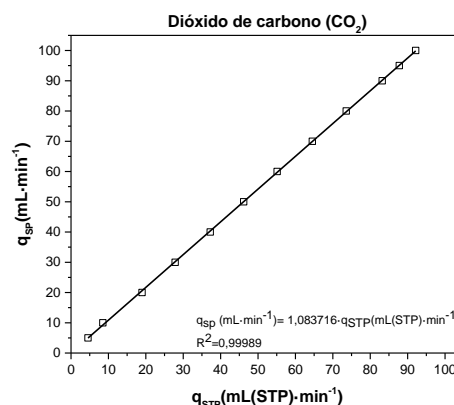


Figura 2. Calibrado del medidor de CO<sub>2</sub>.

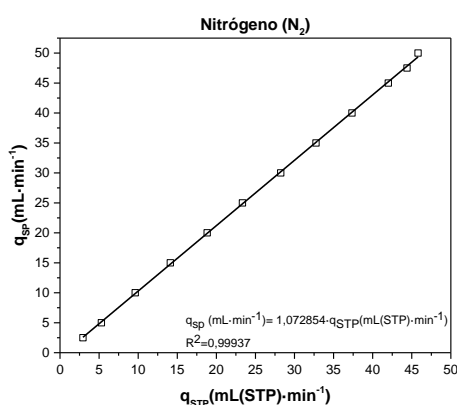


Figura 3. Calibración del medidor de N<sub>2</sub>.

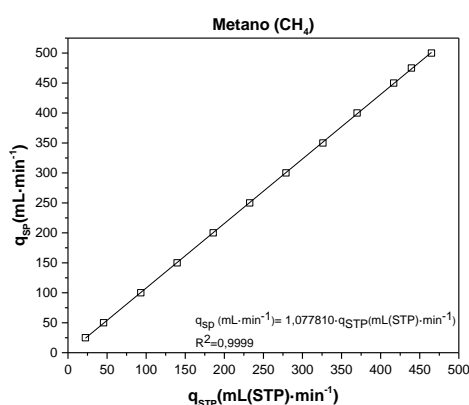
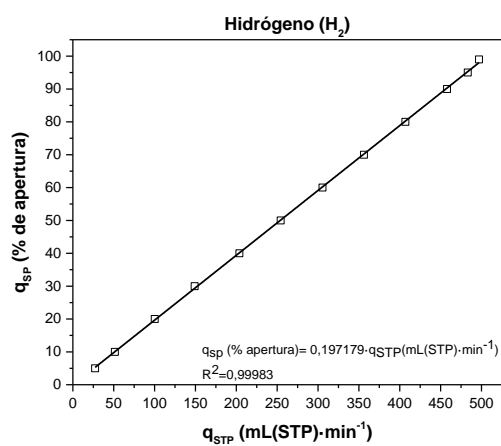


Figura 4. Calibración del medidor de CH<sub>4</sub>.

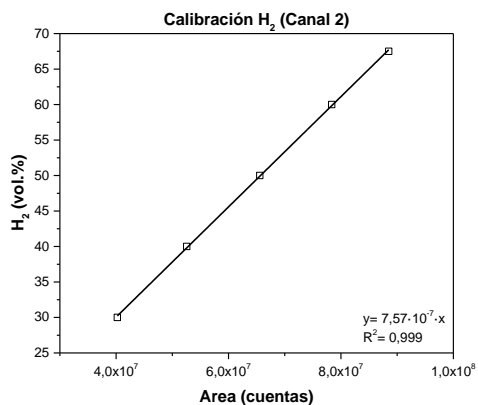


**Figura 5.** Calibración del medidor de H<sub>2</sub>.

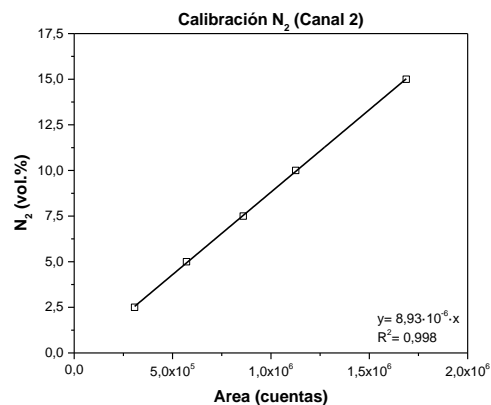
## 2 ANEXO 2: CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA

El equipo empleado para el análisis de las especies gaseosas es un micro-cromatógrafo de gases (AGILENT TECHNOLOGIES, modelo 490 Micro-GC). El equipo de análisis consta de tres columnas, las dos primeras tienen el mismo tipo de columna, un tamiz molecular (MS 5A Plot) y se diferencian en el gas portador de referencia: Ar (amplia resolución para el  $H_2$ ) en la primera de ellas y He (amplia resolución para  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$ ) en la segunda. La tercera columna es una columna capilar (PPQ 10) y utiliza He como gas portador, permitiendo así la medición de  $CO_2$  y otros hidrocarburos y alcoholes de cadena corta. Los gases se detectan a través de detectores de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés), ubicados detrás de cada columna y los resultados se muestran en unidades de área.

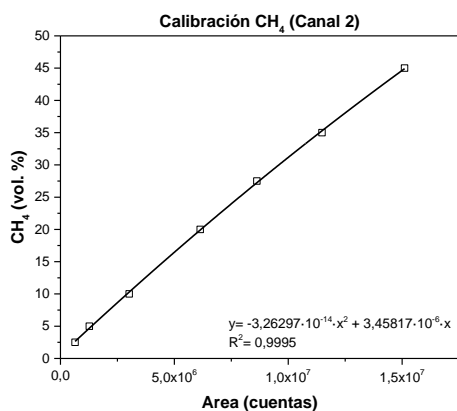
En el proceso de calibración se introduce una mezcla de todas las especies del proceso de metanación junto con inerte (Ar) y patrón interno ( $N_2$ ). Para la calibración de cada compuesto se varía la proporción de dicho compuesto y para cerrar el balance se varía la de Ar. El método de calibración consiste en realizar varios muestreos hasta verificar la estabilización de las áreas. Se realizaban 5 pinchazos de análisis en el cromatógrafo, e ignorando el primero de ellos (indeterminación en la medida), se realizaba la media aritmética con el resto para obtener el valor del área de cada compuesto. Como resultado se obtienen de la [Figura 6](#) a la [Figura 10](#).



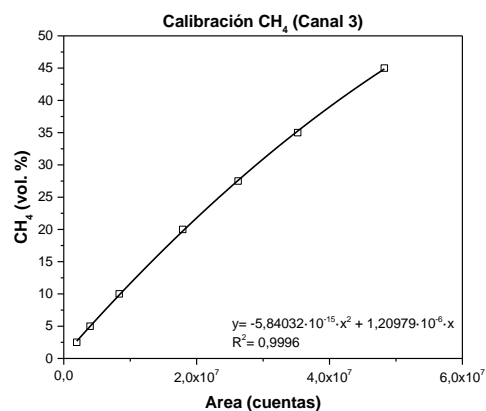
**Figura 6.** Calibración cromatográfica H<sub>2</sub> (Ch. 2).



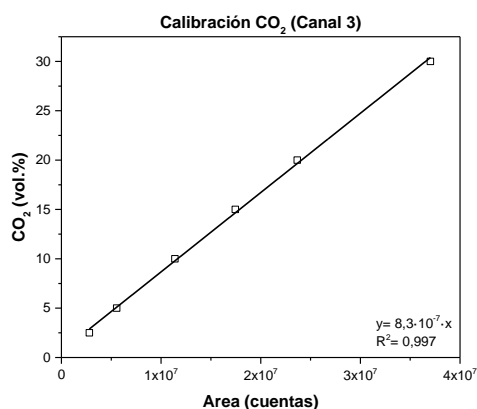
**Figura 7.** Calibración cromatográfica N<sub>2</sub> (Ch. 2).



**Figura 8.** Calibración cromatográfica CH<sub>4</sub> (Ch. 2).



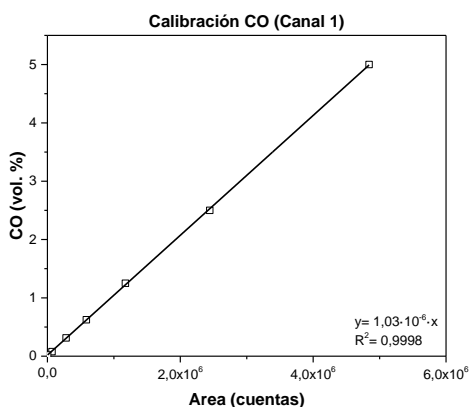
**Figura 9.** Calibración cromatográfica CH<sub>4</sub> (Ch. 3).



**Figura 10.** Calibración cromatográfica CO<sub>2</sub> (Ch. 3).



Para la calibración del monóxido de carbono (CO) fue necesario otro procedimiento. Debido a la alta peligrosidad de operar con monóxido concentrado, la botella empleada para la calibración contenía una concentración máxima de CO del 10vol.% (balance argón). Ya que resultaba imposible trabajar con una mezcla reactiva para su calibración, se decidió trabajar con diluciones de la dicha botella. La concentración mínima de CO que se pudo obtener garantizando el buen funcionamiento del medidor de caudal fue del 0,02vol.% (aproximadamente). El resultado de dicha calibración se muestra en la [Figura 11](#).



**Figura 11.** Calibración cromatográfica CO (Ch. 1).

### 3 ANEXO 3: CÁLCULOS REALIZADOS

#### 3.1 Tratamiento de datos experimentales

En este apartado se muestran las comprobaciones llevadas a cabo para asegurar, en todo momento, que los valores obtenidos en los ensayos eran viables. Se recogen las definiciones de conversión y rendimiento, así como el procedimiento para obtener los datos experimentales y el cálculo de errores a partir del balance de materia.

Para hacer el balance de materia se tienen en cuenta los flujos molares de entrada al reactor, los cuales vienen dado por los medidores-controladores de caudal. Para ello, se calcularon dichos flujos mediante la ecuación de gases ideales en condiciones STP a partir de los caudales volumétricos de entrada. En cuanto a los flujos de salida, se determina la concentración de las especies mediante la calibración cromatográfica y, por el efecto de la contracción volumétrica, se emplea N<sub>2</sub> (5vol.%) como patrón interno para realizar la corrección, tal y como se muestra en la [ec. A1](#).

$$F_{i,salida} \left[ \frac{\text{mmol}_{\text{STP}}}{\text{min}} \right] = \frac{\text{Concentración}_i [\% \text{vol}_{\text{STP}}]}{\text{Concentración}_{\text{N}_2} [\% \text{vol}_{\text{STP}}]} \cdot F_{\text{N}_2, entrada} \left[ \frac{\text{mmol}_{\text{STP}}}{\text{min}} \right] \quad (\text{ec. A1})$$

Con los flujos de salida, ya se pueden plantear los balances de carbono, hidrógeno y oxígeno como se muestra en la [Tabla 1](#).

**Tabla 1.** Balances de materia para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> con posible CH<sub>4</sub> en la alimentación.

<b>Balance C:</b>	$\text{CO}_{2, entrada} + \text{CH}_{4, entrada} = \text{CO}_{2, salida} + \text{CH}_{4, salida}$
<b>Balance H:</b>	$2 \cdot \text{H}_{2, entrada} + 4 \cdot \text{CH}_{4, entrada} = 2 \cdot \text{H}_{2, salida} + 4 \cdot \text{CH}_{4, salida} + 2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{salida}$
<b>Balance O:</b>	$2 \cdot \text{CO}_{2, entrada} = 2 \cdot \text{CO}_{2, salida} + \text{H}_2\text{O}_{salida}$

El error de los datos experimentales se obtiene mediante el cierre al balance de carbono, ya que el cierre de balance de hidrógeno y de oxígeno resulta difícil de realizar puesto que el agua producida se condensa antes de la entrada de los gases al cromatógrafo. Los cálculos realizados para obtener los errores se muestran en la [ec. A2](#).

$$\text{Error} [\%] = \frac{F_{\text{C}, entrada} \left[ \frac{\text{mmolC}}{\text{min}} \right] - F_{\text{C}, salida} \left[ \frac{\text{mmolC}}{\text{min}} \right]}{F_{\text{C}, entrada} \left[ \frac{\text{mmolC}}{\text{min}} \right]} \cdot 100 \quad (\text{ec. A2})$$

A partir de los flujos calculados, también se obtienen las conversiones, rendimientos y selectividades.

**Conversión:**

$$X_{\text{CO}_2} [\%] = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{entrada}} \left[ \frac{\text{mmol}_{\text{STP}}}{\text{min}} \right] - F_{\text{CO}_2, \text{salida}} \left[ \frac{\text{mmol}_{\text{STP}}}{\text{min}} \right]}{F_{\text{CO}_2, \text{entrada}} \left[ \frac{\text{mmol}_{\text{STP}}}{\text{min}} \right]} \cdot 100 \quad (\text{ec. A3})$$

$$X_{\text{H}_2} [\%] = \frac{F_{\text{H}_2, \text{entrada}} \left[ \frac{\text{mmol}_{\text{STP}}}{\text{min}} \right] - F_{\text{H}_2, \text{salida}} \left[ \frac{\text{mmol}_{\text{STP}}}{\text{min}} \right]}{F_{\text{H}_2, \text{entrada}} \left[ \frac{\text{mmol}_{\text{STP}}}{\text{min}} \right]} \cdot 100 \quad (\text{ec. A4})$$

**Rendimiento:**

$$Y_{\text{CH}_4} [\%] = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{salida}} - F_{\text{CH}_4, \text{entrada}}}{F_{\text{CO}_2, \text{entrada}} \cdot 1/1} \cdot 100 \quad (\text{ec. A5})$$

**Selectividad:**

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} [\%] = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{salida}} - F_{\text{CH}_4, \text{entrada}}}{(F_{\text{CO}_2, \text{entrada}} - F_{\text{CO}_2, \text{salida}}) \cdot 1/1} \cdot 100 \quad (\text{ec. A6})$$

### 3.2 Preparación del catalizador

El catalizador de níquel se preparó mediante el método de ‘impregnación a humedad incipiente’. Primero se calculó la cantidad de disolvente que puede absorber un gramo de soporte. Para ello, se utilizó H<sub>2</sub>O como disolvente y alúmina (100-160 μm) como soporte. El resultado fueron 0,942 g de agua absorbida. En base a este resultado, para preparar 100 g de catalizador, con un 10% en peso de metal, la cantidad de alúmina necesaria fueron 90 g, obteniéndose un valor de 84,78 g de agua. Para calcular la cantidad necesaria del compuesto Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O primero se calculó la cantidad de níquel por gramo de compuesto.

$$\frac{\text{g níquel}}{\text{g precursor}} = \frac{\text{Pm níquel}}{\text{Pm precursor}} = 0,2018 \left[ \frac{\frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ níquel}}{\frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ precursor}} \right] \quad (\text{ec. A7})$$

Por gramo de compuesto hay 0,2018 g de níquel, por lo que para obtener 10 g de níquel se necesitan 49,5447 g de precursor.

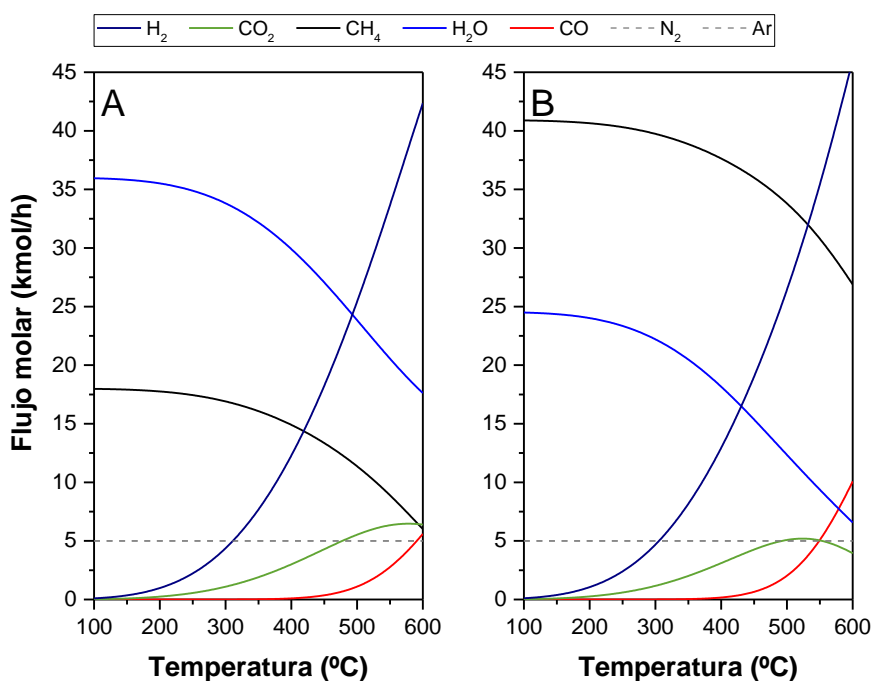
El proceso fue el siguiente:

- Se esparcen los 90 g de alúmina sobre un recipiente de vidrio plano.
- Se impregna con la disolución de precursor (49,5447 g de precursor + 84,78 g de agua) de manera homogénea.

- Se seca en la estufa a 120 °C durante 12 horas.
- Se calcina en la mufla a 500 °C durante 8 horas, empleándose una rampa de 1°C/min.
- Se deja enfriar y se tamiza para obtener el tamaño de partícula deseado (100-160  $\mu\text{m}$ ).

### 3.3 Termodinámica de la reacción de *Sabatier*

El objetivo de este estudio es comprobar las condiciones límites de trabajo y establecer el rango de operación en el que se va a trabajar. Este estudio se llevó a cabo con el programa ASPEN HYSYS en el que por medio de un reactor se minimiza la energía libre de *Gibbs*. Se utilizaron 100 kmol·h<sup>-1</sup> como base de cálculo, escogiéndose el caso estequiométrico de relación de reactivos ( $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$ ), con una relación reactivos:inertes de 90:10.



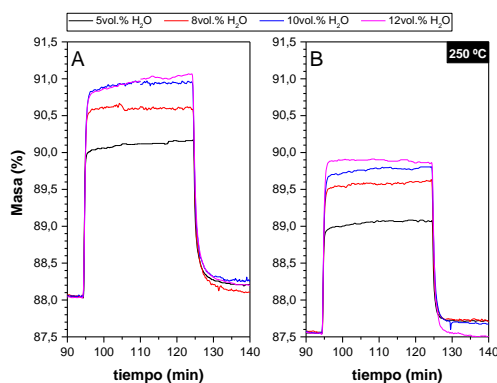
**Figura 12.** Evolución de los flujos molares en función de la temperatura para una alimentación sin metano (gráfica A) y con metano (gráfica B). Condiciones de simulación: SRK como paquete termodinámico;  $F_0=100$  kmol/h;  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$ ;  $R:I=90:10$ ;  $\text{CH}_4:\text{CO}_2=7:3$ , para el caso de la gráfica B).

En la Figura 12 se puede observar que la generación máxima de  $\text{CH}_4$  se produce hasta los 200 °C, disminuyendo hasta la mitad de su valor máximo para los 500 °C. También se observa la ausencia de  $\text{CO}$  hasta los 400 °C. En vista a los resultados, se decide establecer como temperatura de reacción en el reactor de lecho fijo la de 300 °C.

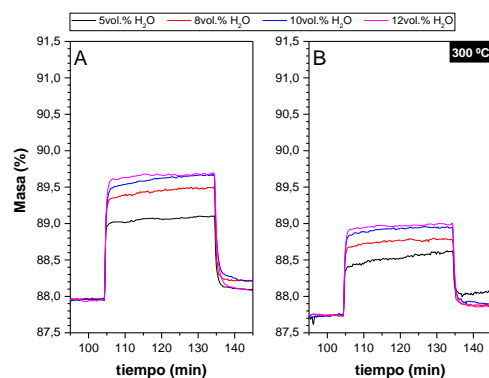
## 4 ANEXO 4: ADSORCIÓN DE AGUA: EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE H<sub>2</sub>O Y DE LA TEMPERATURA

De manera desglosada, se presentan el conjunto de todos los ensayos STA que conforman el estudio completo de presión parcial de H<sub>2</sub>O y temperatura para las dos zeolitas seleccionadas. A partir de estas gráficas se determinan los distintos valores de capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>O presentados en la [Figura 8](#) de la Memoria. Estos valores se extraen del aumento de masa experimentado durante la adsorción, respecto a la base con la que comienza dicha adsorción.

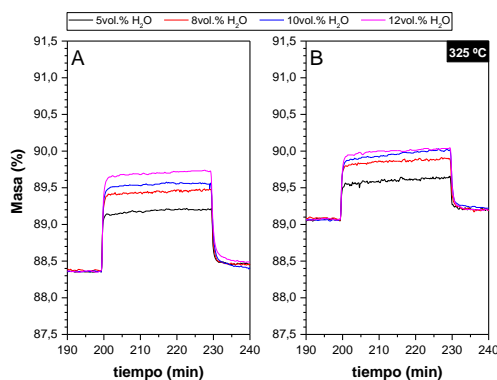
### 4.1 Efecto de la presión parcial



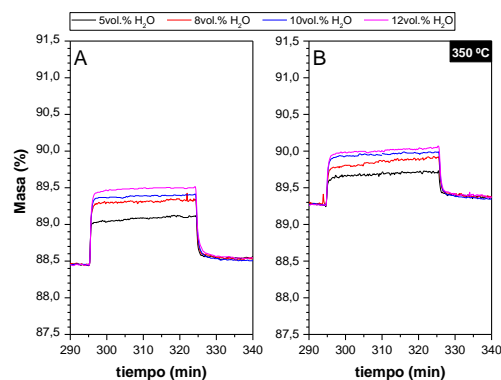
**Figura 13.** Análisis del efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>O para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 250 °C y ~20 mg de muestra.



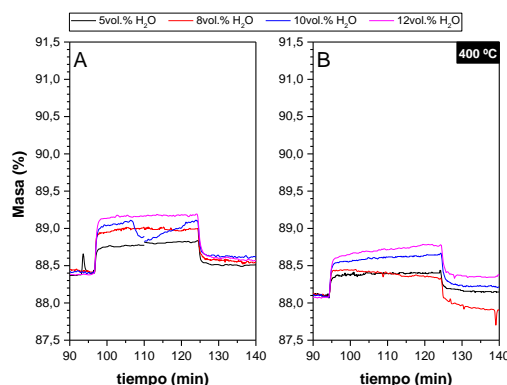
**Figura 14.** Análisis del efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>O para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 300 °C y ~20 mg de muestra.



**Figura 15.** Análisis del efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>O para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 325 °C y ~20 mg de muestra.

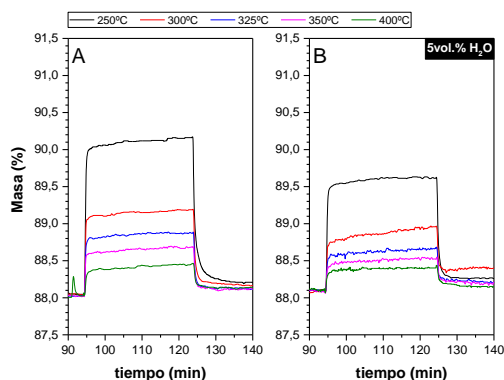


**Figura 16.** Análisis del efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>O para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 350 °C y ~20 mg de muestra.

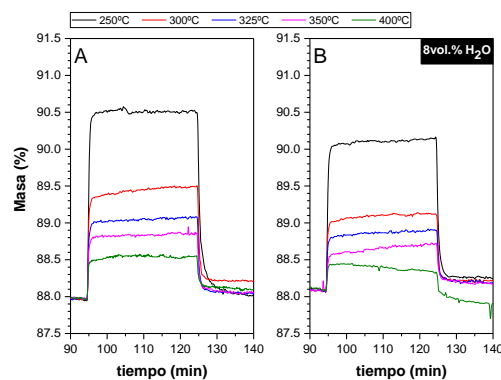


**Figura 17.** Análisis del efecto de la presión parcial de  $H_2O$  para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma a 400 °C y ~20 mg de muestra.

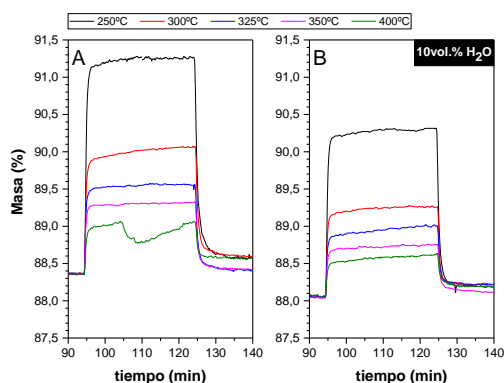
## 4.2 Efecto de la temperatura



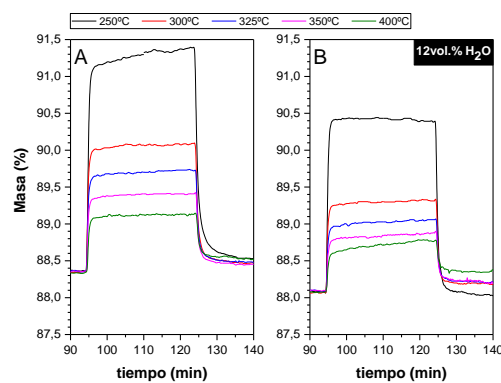
**Figura 18.** Análisis del efecto de la temperatura para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma para cada temperatura, 5vol.%  $H_2O$  y ~20 mg de muestra.



**Figura 19.** Análisis del efecto de la temperatura para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma para cada temperatura, 8vol.%  $H_2O$  y ~20 mg de muestra.



**Figura 20.** Análisis del efecto de la temperatura para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma para cada temperatura, 10vol.%  $H_2O$  y ~20 mg de muestra.



**Figura 21.** Análisis del efecto de la temperatura para la zeolita 5A (gráfica A) y la 3A (gráfica B). Condiciones experimentales de análisis: isoterma para cada temperatura, 12vol.%  $H_2O$  y ~20 mg de muestra.

## 5 ANEXO 5: PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA EXPERIMENTAL

### 5.1 Carga del catalizador en el reactor

En primer lugar, se prepara la mezcla de catalizador y alúmina o zeolita pesando las cantidades en una balanza de precisión de 4 decimales. Dicha mezcla se introduce en el reactor (previamente lavado y secado) junto con, aproximadamente, 2 gramos de lana de vidrio que harán de tope evitando que el lecho se comporte como un lecho fluidizado. La apertura en la parte superior del reactor es sellada con un tapón de silicona que realiza dos funciones, evita la fuga de gases y soporta el termopar de control térmico. Una vez cargado se mide la altura del lecho y se introduce el reactor en el horno. Se procede a la conexión de tuberías aislando con lana de vidrio las posibles zonas de pérdida de calor (para evitar la condensación de agua a la salida del reactor).

### 5.2 Activación del catalizador

El objetivo del ensayo de activación es reducir los óxidos formados sobre el catalizador durante la fase de síntesis, para la obtención de las fases metálicas activas en la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ .

El método de operación consiste en introducir en el propio reactor un caudal total de  $150 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ , constituido por 50% de  $\text{H}_2$ , 45% de Ar y 5% de  $\text{N}_2$ , a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , durante 3 horas.

### 5.3 Preparación de los equipos

Anterior a la realización de los ensayos de reacción, es necesario ejecutar un par de tareas:

- **Calentamiento del reactor:** Se eleva la temperatura en el horno hasta la temperatura deseada mediante una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , haciendo pasar por el reactor un caudal de Ar (inerte) de  $150 \text{ mL(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$  para evitar problemas de desactivación del sólido. Se encienden las resistencias eléctricas (calientan la tubería de salida) y el módulo *Peltier* (elimina las especies condensables -agua formada durante la reacción fundamentalmente-).
- **Estabilización del flujo:** Una vez conseguida la temperatura de reacción, se hace pasar la mezcla reaccionante de cada ensayo por la línea de venteo para conseguir un flujo estable y continuo en el comienzo de la reacción.

### 5.4 Ensayo de reacción

Para dar comienzo a la reacción, se conmuta la válvula V6 hacia reactor (Figura 3 de la Memoria) y, en el Micro-GC y en el espectrómetro de masas, se empiezan a analizar los productos a la salida. Se establece el minuto cero de reacción cuando se produce el segundo pinchazo del Micro-GC.

Una vez terminado el ensayo se conmuta de nuevo la válvula de tres vías, desviando el flujo de reactivos hacia venteo. El horno se desconecta y se hace pasar un flujo de Ar para acelerar el enfriado del mismo y purgar el circuito de otras especies.

Tras la obtención de datos experimentales por el Micro-GC, se exportan en un Excel las áreas obtenidas y se procede a realizar el tratamiento de datos empleando, entre otras cosas, las rectas de calibrado cromatográficas expuestas en el ANEXO 2: CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA.



